

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

534524

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/043420 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: A61K 7/32, 7/00, 7/48 (74) 代理人: 古谷 聡, 外(FURUYA, Satoshi et al.); 〒103-0007 東京都中央区日本橋浜町 2-17-8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014448
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 13 日 (13.11.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-330609  
2002 年 11 月 14 日 (14.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 14 番 10 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鬼頭 哲治 (KITO, Tetsuji) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 南部 博美 (NAMBU, Hiromi) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 浜口 剛史 (HAMAGUCHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊 1334 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION

(54) 発明の名称: 化粧品組成物

(57) Abstract: It is intended to provide an emulsified cosmetic composition having an antiperspirant effect. Namely, an emulsified cosmetic composition, in particular an emulsified cosmetic composition for controlling perspiration, containing water-absorbing polymer grains having hydrophobic surface and water.

(57) 要約: 本発明は制汗作用のある乳化化粧品組成物を提供する。本発明は、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、及び水を含む、乳化化粧品組成物、特に制汗剤用の乳化化粧品組成物である。

WO 2004/043420 A1

## 明細書

## 化粧料組成物

## 技術分野

本発明は、皮膚外用剤として有用な乳化化粧料組成物、特に制汗剤用乳化化粧料組成物に関する。

## 従来技術

従来、汗をかく部位、特に腋は汗によるべたつきが肌の感触を悪くし、また不快臭が発生するために、制汗効果のある化粧料が使用されている。特に、制汗効果を示す主成分としてアルミニウム化合物が使用されている（JP-A 52-99236）。しかしながら、きしみ感があるため感触的に満足できるものではなかった。

一方、皮膚の乾燥を抑える目的で、グリセリン等の保湿成分を配合する、顔あるいは全身用の乳化化粧料が使用されている。しかし、このような化粧料を塗布した後、汗をかいた場合、乳化化粧料には制汗能が無いため、グリセリン等の保湿成分に由来して、未塗布の状態以上にべたつき感があつた。

また、JP-A 5-70322には、吸水性ポリマー及びジメチルポリシロキサンを含有する油中水型乳化化粧料が開示されている。しかし、ここで用いられている吸水性ポリマーは、表面が疎水化されていない。

また、汗のべとつきを低減するために吸水性有機重合体を含有した化粧料（JP-A 50-126820）が知られているが、有機重合体の表面が親水性のためにべたつき感の低減効果は充分でなく、べたつきの感触を感じる場合がしば

しばあった。

## 本発明の開示

本発明は制汗作用のある乳化化粧品組成物に関する。

本発明は、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、及び水を含有する、乳化化粧品組成物、特に制汗剤用の乳化化粧品組成物を提供する。

本発明は、表面疎水化吸水性ポリマー粒子及び水を含有する乳化組成物の化粧料としての用途を提供する。 また、表面疎水化吸水性ポリマー粒子及び水を含有する乳化組成物を皮膚に適用することを含む制汗方法も提供する。

## 発明の詳細な説明

### [表面疎水化吸水性ポリマー粒子]

本発明に用いられる表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の少なくとも表面の一部が、疎水化された吸水性ポリマー粒子であればよい。このような表面疎水化吸水性ポリマー粒子として、例えば、（１）吸水性ポリマー粒子の表面が、１種以上の官能基を有するシリコン化合物により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、（２）吸水性ポリマー粒子の表面が、疎水性ビニルモノマーの重合体により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、（３）吸水性ポリマー粒子の表面が、フッ素系界面活性剤で処理された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子、（４）吸水性ポリマー粒子の表面が、シランカップリング剤で処理された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子等が挙げられる。これらの中では、吸水性ポリマー粒子の表面が、１種以上の官能基を有するシリコン化合物により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子が好ましい。

本発明の表面疎水化吸水性ポリマー粒子の形状については、特に限定はなく、真球状、卵型、塊状等が挙げられ、その他、鱗片状、板状、繊維状、微粒子集合体状（造粒状）、不定形状のいずれも用いることができる。好ましくは、入手しやすさから、真球状、卵型、塊状であり、更に、感触的に好ましいことから真球状である。これらは、多孔質であってもよい。

本発明の表面疎水化吸水性ポリマー粒子が、真球状、卵型、塊状の場合、平均粒径は、皮膚に塗布し乾かした後にきしみ感が生じず、また皮膚に塗布したときにざらざら感を与えず、皮膚上でこすられた場合脱落しにくく、あるいは肌上にある吸水性ポリマー粒子の粉体が見えず、白残りしないという観点から、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、上限は、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、更に好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均粒径は、光散乱式粒径測定装置（例えば、コールター社製LS-230型（シクロヘキサン溶媒中））にて、測定することにより得られる水膨潤していない粒径である。

本発明の表面疎水化吸水性ポリマー粒子の吸水量は、 $5\text{ g/g}$ 以上が好ましく、 $10\text{ g/g}$ 以上が更に好ましい。上限は好ましくは $100\text{ g/g}$ 以下、更に好ましくは $50\text{ g/g}$ 以下、特に好ましくは $30\text{ g/g}$ 以下である。この範囲では十分な制汗能を得ることができ、吸水性ポリマーが肌上で汗を吸っても、ぬめり感を与えず、また皮膚上から脱落しにくい。吸水量は、各試料 $5\text{ g}$ に水 $1000\text{ ml}$ を加え、 $30$ 分間懸濁攪拌（ $100$ 回/分、 $25^{\circ}\text{C}$ ）後、 $2,000\text{ G}$ 、 $30$ 分間の遠心分離を行い、上清を静かに捨てた後、重量を測定し、初期試料重量との差から求めることができる。

表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、後述するように、（イ）親水性ビニルモノマーの重合時に、１種以上の官能基を有するシリコン化合物やフッ素系界面活性剤等を存在させて、表面疎水化吸水性ポリマー粒子を得る方法、（ロ）親水性ビニルモノマー重合後の吸水性ポリマー粒子、又は天然ポリマー等の予め得られた吸水性ポリマー粒子から表面疎水化吸水性ポリマー粒子を得る方法等により得ることができる。

表面疎水化吸水性ポリマー粒子に用いられる吸水性ポリマーとしては、水分を吸収する作用を有するポリマーであれば、天然ポリマー、半合成ポリマー、合成ポリマーのいずれも用いることが出来る。吸水性を有するためには架橋構造を有するポリマーが好ましく、そのようなポリマーとしては、後述する架橋方法による（共）重合体の架橋体、又は水素結合もしくは疎水結合を介した架橋、部分的な結晶構造に由来した架橋、ヘリックス構造等に由来した架橋等を有する（共）重合体である（但し、（共）重合体とは、重合体又は共重合体を意味する）。

例えば、天然ポリマー、半合成ポリマーとして、澱粉、カラギーナン、ゼラチン、寒天、ドラガントゴム、ビスコース、セルロース（例えば、結晶性セルロース）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等、又はそれらの架橋体、例えば澱粉－（メタ）アクリル酸塩グラフト共重合体（又は架橋体）（但し、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの混合物を意味する）等を挙げることができる。

合成ポリマーとして、親水性ビニルモノマー、例えばアニオン性モノマーもしくはその塩、ノニオン性親水性基含有モノマー、アミノ基含有不飽和モノマーも

しくはその中和物あるいは四級化物の（共）重合体の架橋体を挙げることができる。親水性ビニルモノマーが、親水性とは、100gの水中（20℃）、溶解度が、好ましくは6質量%以上のものであり、より好ましくは20質量%を超えるものである。合成ポリマーの製造に用いられるモノマーの例として、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のアニオン性モノマーもしくはその塩；（メタ）アクリルアミド、N-置換（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性親水性基含有モノマー；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和モノマー又はその酸中和物もしくはその四級化物等を具体的に挙げるができる。酸中和物を得るための好ましい酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、乳酸等が挙げられ、四級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-n-プロピル等の一般的なアルキル化剤が挙げられる。対イオンとして、塩素等のハロゲンイオンや、メトサルフェート等の有機アニオンが挙げられる。また、得られる重合体の親水性を極度に阻害しない程度

に、アクリル酸エステル類やスチレン等の疎水性ビニルモノマーを、全モノマーの、好ましくは0～50質量%、更に好ましくは0～20質量%の割合で併用して共重合することもできる。

疎水性ビニルモノマーが、疎水性とは、100gの水中（20℃）、溶解度が、好ましくは6質量%未満のものである。下限は特に無いが、0.01質量%以上であってもよい。

モノマー成分としてはこれらのうちから1種又は2種以上を選択して用いることができるが、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸モノマーである（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸もしくはその塩の（共）重合体の架橋体が、吸水能力が高く、入手し易く、好ましい。 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸モノマー以外に、他のモノマーも共重合することができる。

吸水能力を高くするためには、親水性ビニルモノマーの配合量は、吸水性ポリマー粒子を構成する全モノマーの好ましくは50質量%以上、更に好ましくは70質量%以上、特に好ましくは90質量%以上である。

吸水性ポリマー粒子は、好ましくは、親水性ビニルモノマー及び／又はその塩の重合体又は共重合体の架橋体であり、更に好ましくは、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸モノマー及び／又はその塩の重合体又は共重合体の架橋体であり、特に好ましくはポリ（メタ）アクリル酸塩架橋体である。上記吸水性ポリマーは、各々単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

また、「塩」としては、例えば、アルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩等）、アンモニウム塩（第四級アンモニウム塩、第四級アルキルアンモニウ

ム塩等)等が挙げられる。中でもナトリウム塩が最も安価であり好ましい。ここで、上記吸水性ポリマー粒子の中和度は、該吸水性ポリマー中の酸基のモル数に基づいて、好ましくは0.01~100%、更に好ましくは1~99%、特に好ましくは40~95%である。尚、本発明において、「中和度」とは、該吸水性ポリマー中の酸基のうちの塩を構成しているものの割合(モル基準)、即ち、(塩を構成している酸基のモル数) / (塩を構成し得るフリーの酸基及び塩を構成している酸基の全体のモル数) × 100 (%)をいう。

上記(共)重合体の架橋体を形成させる方法として、(a)重合時の自己架橋、(b)多官能性モノマーとの共重合、(c)放射線の照射等の方法により架橋した共有結合性架橋、及び(d)多価金属イオンを介したイオン結合性架橋が挙げられる。これらの中でも、架橋構造の安定性、製造し易さの点から(b)が好ましく、多官能性モノマーとして少なくとも2個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性ビニルモノマー、及び分子内に少なくとも2個の不飽和基以外の官能基を有する化合物(以下、両者併せて架橋剤という)が挙げられる。

少なくとも2個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性ビニルモノマーとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミドが更に好ましい。

分子内に少なくとも2個の不飽和基以外の官能基を有する化合物として、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルが更に好ましい。

架橋剤の使用量は、架橋剤の種類、架橋方法によっても異なるが、吸水性ポリマー粒子を構成する全モノマー量 100 質量部に対して、好ましくは 0.001 質量部以上、更に好ましくは 0.01 質量部以上、特に好ましくは 0.1 質量部以上であり、上限は、好ましくは 20 質量部以下、更に好ましくは 10 質量部以下、特に好ましくは 5 質量部以下である。0.001 質量部以上では、得られる吸水性ポリマーの水可溶性成分量の割合が少なくなるため、吸水量が維持でき、一方、20 質量部以下であれば、架橋密度が適度となり、得られる吸水性ポリマーの吸水量も充分となる。

以下に好ましい表面疎水化吸水性ポリマー粒子を具体的に記載する。

(1) 吸水性ポリマー粒子の表面が、1 種以上の官能基を有するシリコーン化合物により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子

1 種以上の官能基を有するシリコーン化合物は、吸水性ポリマー粒子表面に好ましくは化学結合、更に好ましくは共有結合及び／又はイオン結合できる官能基を 1 つ以上有する、少なくとも 2 個以上のケイ素原子を含むシリコーン化合物である。

表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の表面が、1 種以上の官能基を有するシリコーン化合物で、化学的な結合により被覆されていることが好ましい。これにより、化粧料中に配合されても、シリコーン化合物が吸水性ポリマー粒子の表面に安定に存在することができる。化学結合していることは、クロロホルム中で、シリコーン変性ポリマー粒子（対クロロホルム 10 質量％）を 2 時間攪拌処理（30 r/min、50℃）し、遠心分離する洗浄工程を 3 回行っても、シリコーン化合物が吸水性ポリマー粒子に存在していることで確認できる。

シリコン化合物の被覆量は、吸水膨潤粒子の表面のべとつきを抑えられる程度に少なくとも吸水性ポリマー粒子の粒子表面を被覆していることが好ましい。

1種以上の官能基を有するシリコン化合物の、吸水性ポリマー粒子中の存在量は、全ポリマー粒子（シリコン化合物を含めて）を100質量部とすると、下限は、好ましくは0.1質量部以上、更に好ましくは0.5質量部以上、特に好ましくは1質量部以上である。上限は、好ましくは30質量部以下、更に好ましくは10質量部以下、特に好ましくは5質量部以下である。

1種以上の官能基を有するシリコン化合物は、ポリマー粒子同士のゲルブロッキングや使用時のべとつき感を抑えるためには、疎水性であることが好ましい。特に、複数の種類の官能基を有するシリコン化合物であって、反応に寄与しない官能基を有する場合、疎水性であることが好ましい。

ここで疎水性とは、100gの水中、25℃での1種以上の官能基を有するシリコン化合物の溶解度が、10質量%以下、好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下のものである。下限は特に無いが、0.01質量%以上であってもよい。

1種以上の官能基を有するシリコン化合物の重量平均分子量は、好ましくは1000～50万、更に好ましくは3000～20万、特に好ましくは1万～20万である。この重量平均分子量の測定方法は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、クロロホルム溶離液、ポリスチレン換算）による。

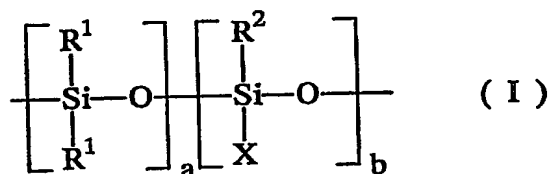
官能基は、アミノ基、アンモニウム基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基又はラジカル重合性の不飽和基からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の官能基が好ましく、アミノ基及び／又はアンモニウム基であることが更に好ま

しい。これらの官能基は、シロキサンの側鎖、片末端及び／又は両末端のいずれに位置していてもよく、その混合物でも良い。

本発明に用いられる１種以上の官能基を有するシリコン化合物の代表例を以下に示す。

(１－１) アミノ基及び／又はアンモニウム基を有するシリコン化合物（以下、アミノ変性シリコンという）

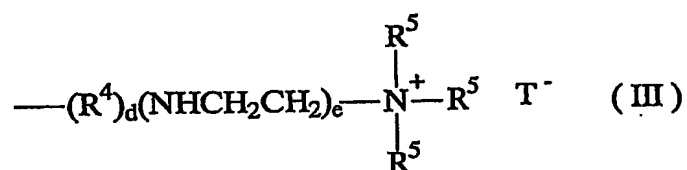
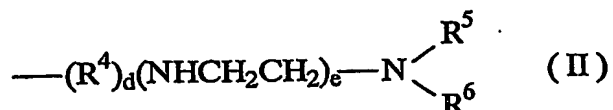
アミノ変性シリコンは、下記一般式（Ｉ）で表わされる重合単位を有するものが好ましい。



〔式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を示し、複数個の $\text{R}^1$ は同一でも異なってもよい。 $\text{R}^2$ は $\text{R}^1$ 又は $\text{X}$ のいずれかを示し、 $\text{X}$ は $-\text{R}^3-\text{Z}$ （ $\text{R}^3$ は直接結合又は炭素数１～２０の二価炭化水素基、 $\text{Z}$ は１～３級アミノ基含有基又は四級アンモニウム基含有基を示す）で表される反応性官能基を示す。 $a$ は２以上の数、 $b$ は１以上の数を示す。〕

一般式（Ｉ）中、 $\text{R}^1$ は、互いに独立して、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基、例えばアルキル基もしくはフェニル基を示し、好ましくはメチル基、エチル基、更に好ましくはメチル基である。 $\text{R}^3$ は、好ましくは炭素数１～６の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等が挙げられ、より好ましくはトリメチレン基

又はプロピレン基である。a 及び b は、それぞれ重合単位の繰り返し数を示し、a は 2 ～ 1 0 0 0 の数が好ましく、b は 1 ～ 5 0 の数が好ましい。また、Z は、下記的一般式 (II) 又は一般式 (III) で表わされるアミノ基又はアンモニウム基含有基が好ましい。



[ 式中、 $\text{R}^4$  は  $\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{---}$

又は  $\text{---OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{---}$  を示し、 $\text{R}^5$  及び  $\text{R}^6$  はそれぞれ水素原子

又は 1 価の炭化水素基を示し、d 及び e はそれぞれ 0 ～ 6 の整数

を示し、 $\text{T}^-$  はハロゲンイオン又は有機アニオンを示す。]

また、一般式 (III) において、複数個の  $\text{R}^5$  は同一でも異なってもよい。また  $\text{T}^-$  の具体例としては、塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲンイオン、メトサルフェート、エトサルフェート、メトフォスフェート、エトフォスフェート等の有機アニオンが挙げられる。

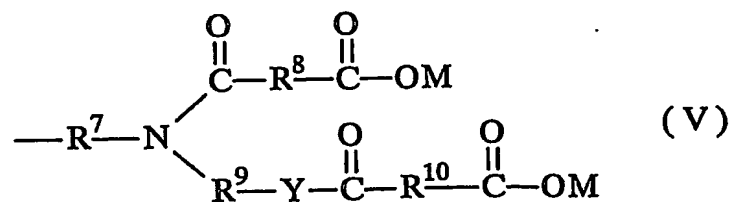
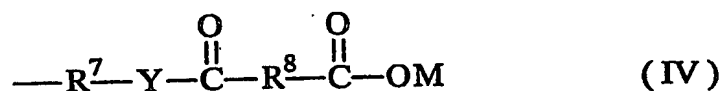
一般式 (I) 中、好ましい X 基は、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH}_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---}(\text{CH}_2)_2\text{---NH}_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---}(\text{CH}_2)_2\text{---N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}^-$  であり、更に好ましくは、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---}(\text{CH}$

$_2)_2-\text{NH}_2$ である。

アミノ変性シリコーンの重量平均分子量は、好ましくは3000～20万であり、アミン当量は、吸水性ポリマーのアニオン性官能基と反応し易く、またシリコーン化合物が疎水性であるためには、好ましくは250～10000 g/mol、更に好ましくは1000～5000 g/molである。即ち、アミノ基又はアンモニウム基のポリマー中の存在量は、好ましくは0.1～4 mmol/g、更に好ましくは0.2～1 mmol/gである。アミン当量はエタノール等の溶媒中、濃度既知の塩酸で滴定することができる。

(1-2) カルボキシ基を有するシリコーン化合物（以下、カルボキシ変性シリコーンという）

カルボキシ変性シリコーンは、ケイ素原子とカルボキシ基とが飽和炭化水素で結合している化合物、並びに特開2002-114849号公報に記載されているカルボキシ基及び／又はその塩が、一般式(IV)及び(V)の少なくともいずれか一方で表わされる構造で、ケイ素原子に結合しているオルガノポリシロキサン化合物が好ましい。



[式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、同一又は異なって、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数2～22の直鎖もしくは分岐鎖状のアルキレン基もしくはアルケニレン基、又はアリーレン基を示す。Yは—O—又は—NH—基を示す。Mは水素原子、金属、アンモニウム、総炭素数1～22のアルキルもしくはアルケニルアンモニウム、炭素数1～22のアルキルもしくはアルケニル置換ピリジニウム、総炭素数1～22のアルカノールアンモニウム、又は塩基性アミノ酸を示す。]

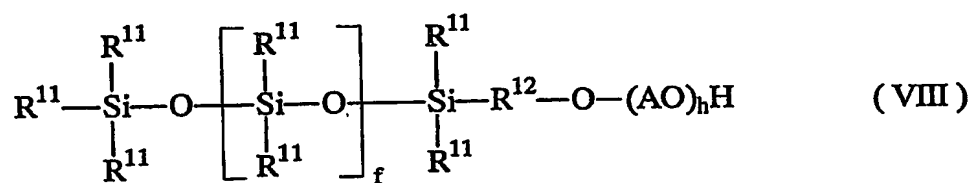
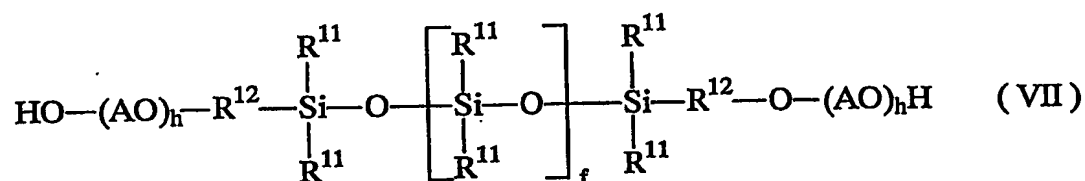
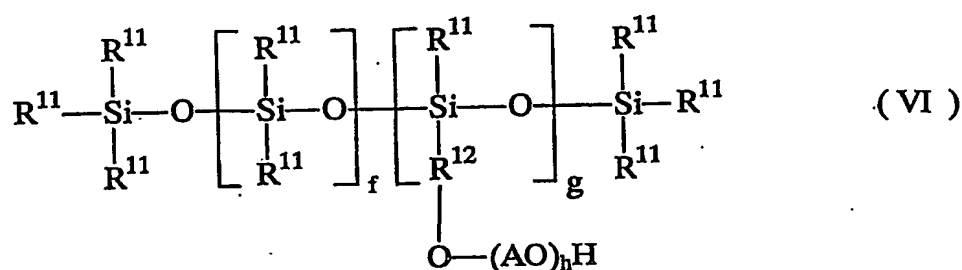
また、特開平6-1711号公報に記載されているカルボキシ基及びアンモニウム基の両官能基を有する両性イオノマーシロキサンも、好ましく用いることができる。

カルボキシ変性シリコーンの重量平均分子量は、好ましくは、3000～20万である。カルボキシ当量は、吸水性ポリマーのカチオン性官能基と反応しやすく、シリコーン化合物が疎水性であるためには、好ましくは250～10000 g/mol、更に好ましくは1000～5000 g/molである。即ち、カルボキシ基のポリマー中の存在量は、好ましくは0.1～4 mmol/g、更に好ましくは0.2～1 mmol/gである。カルボキシ当量は、エタノール等の溶媒中、濃度既知のNaOHで滴定することにより求めることができる。

(1-3) ヒドロキシ基を有するシリコーン化合物（以下、ヒドロキシ変性シリコーンという）

ヒドロキシ変性シリコーンとして、下記一般式(VI)で表される分岐型シリコーン、下記一般式(VII)で表される両末端型シリコーン、下記一般式(VIII)で表される片末端型シリコーン、特開平5-112424号公報に記載のアルキルグリセ

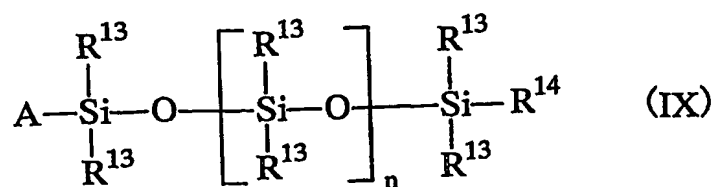
リルエーテル変性シリコーン等を挙げることもできる。



〔式中、 $\text{R}^{11}$ は同一又は異なって炭素数1～3のアルキル基を示し、メチル基が好ましい。 $\text{R}^{12}$ は同一又は異なって、炭素数1～8のアルキレン基を示し、トリメチレン基が好ましい。AOは同一又は異なって、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基を示し、 $f$ 及び $g$ は、それぞれ1以上の整数を示し、 $h$ は0又は1以上の整数を示す。〕

(1-4) エポキシ基を有するシリコーン化合物（以下、エポキシ変性シリコーンという）

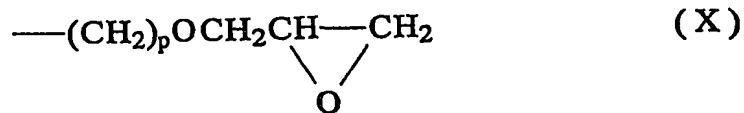
エポキシ変性シリコーンとして、一般式(IX)で表される、片末端及び／又は両末端エポキシ基含有シリコーン化合物が好ましく挙げられる。



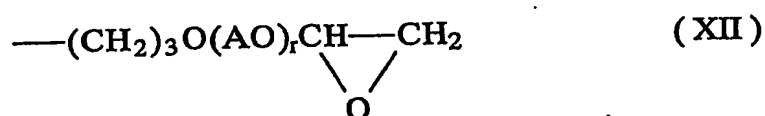
〔式中、 $\text{R}^{13}$ はそれぞれ同一又は異なって1価の炭化水素基、 $\text{R}^{14}$ はエポキシ含有基又は1価の炭化水素基、Aはエポキシ含有基、 $n$ は1～10000の数を示す。〕

$\text{R}^{13}$ で表される1価の炭化水素としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、トリフルオロプロピル基等のフッ素原子置換アルキル基等が挙げられる。 $\text{R}^{13}$ は全てが同一であっても異なってもよいが、すべての $\text{R}^{13}$ がメチル基であることが望ましい。

一般式 (IX) 中、Aで表されるエポキシ含有基としては特に制限はないが、具体的には下記一般式 (X) ～ (XII) で表される基が挙げられる。



[式中、p, qはそれぞれ1以上の整数を示す。]



[式中、rは1以上の整数を示し、r個のAOは同一又は異なって、エチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基を示す。]

一般式 (IX) において、 $\text{R}^{14}$ が、 $\text{R}^{13}$ と同じものである場合は、片末端エポキシ基含有シリコーンとなり、Aと同じものである場合は、両末端エポキシ基含有シリコーンとなる。

エポキシ変性シリコーンとしては、 $\text{R}^{14}$ が、 $\text{R}^{13}$ と同じである片末端エポキシ基含有シリコーンが好ましく、炭化水素基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、トリフルオロプロピル基等のフッ素原子置換アルキル基等が挙げられ、メチル基であることが好ましい。

一般式 (IX) 中、nは、1～500が好ましく、5～100が更に好ましく、10～50が特に好ましい。

(1-5) ラジカル重合性の不飽和基を有するシリコーン化合物

ラジカル重合性の不飽和基を有するシリコン化合物として、特開平 1 1 - 1 8 1 0 0 3 号公報に記載の片末端にラジカル重合性基を有するポリシロキサン化合物が好ましく挙げられる。

(2) 吸水性ポリマー粒子の表面が、疎水性ビニルモノマーの重合体により被覆された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子

この表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の表面が 1 種類以上の疎水性ビニルモノマーの重合体により被覆されてなる吸水性ポリマー粒子である。

吸水膨潤粒子の表面のべとつきを抑えられる程度に少なくとも吸水性ポリマー粒子の粒子表面の一部を被覆していることが好ましい。

疎水性ビニルモノマーの重合体の、表面疎水化吸水性ポリマー粒子中の存在量は、吸水性ポリマー粒子 1 0 0 質量部に対し、下限は、好ましくは 1 質量部以上、更に好ましくは 5 質量部以上、特に好ましくは 1 0 質量部以上である。上限は、好ましくは 1 0 0 0 質量部以下、更に好ましくは 4 0 0 質量部以下、特に好ましくは 2 0 0 質量部以下である。この範囲であれば、吸水後のべとつき感がなく、また吸水速度もとくに阻害されることがなく好ましい。

本発明に用いられる疎水性ビニルモノマーは、重合により疎水性重合体を得られる重合性モノマーであり、一般的なラジカル重合開始剤や紫外線照射等の重合法により重合することができる。

疎水性ビニルモノマーは、前記で定義した疎水性を有するモノマーであり、通常のラジカル重合性の疎水性ビニルモノマーが好適に用いられる。かかるモノマーの具体例として、例えば、スチレン、酢酸ビニル、ジビニルベンゼン、アクリ

ル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ドデセニル、アクリル酸ミリスチル、アクリル酸パルミチル、アクリル酸ヘキサデセニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸オクタデセニル、アクリル酸ベヘニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ドデセニル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸パルミチル、メタクリル酸ヘキサデセニル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸オクタデセニル、メタクリル酸ベヘニル等のメタクリル酸エステル類、トリフルオロエチルメタクリレート等のフッ素系単量体、シリコンマクロモノマー等が挙げられる。これらの疎水性モノマーは 1 種以上を使用することが出来る。これらの中で、スチレン、アルキル基の炭素数 1~22 のアルキル（メタ）アクリレートが、疎水性が高く、モノマーが入り易く、好ましい。

本発明に用いられる疎水性重合体の重量平均分子量は、好ましくは 1000~50 万、更に好ましくは 3000~20 万、特に好ましくは 1 万~20 万である。この重量平均分子量の測定方法は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、ポリスチレン換算）による。カラムは、昭和電工製、Shodex KF-806。

また、得られる重合体の疎水性を極度に阻害しない程度に、生成する重合体の吸水性ポリマーへの接着性を向上させる目的で、前述の親水性ビニルモノマーを共重合させてもよい。

そのような親水性ビニルモノマーは、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタ

コン酸等の  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、クロロメチルスチレン、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-(トリメトキシシリル)プロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、(メタ)アクリルアミド等を挙げることができる。これらの親水性ビニルモノマーは1種以上を使用することができる。親水性ビニルモノマーの使用量は、疎水性ビニルモノマーの重合体を構成する全モノマーに対して、好ましくは0~50質量%、更に好ましくは0~20質量%である。

(3) 吸水性ポリマー粒子の表面が、フッ素系界面活性剤で処理された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子

フッ素系界面活性剤の親水部は、アニオン、ノニオン、カチオン又は両性の4種類何れを用いてもよく、疎水部は、フルオロカーボン鎖又はパーフルオロカーボン鎖を用いることができる。吸水性ポリマー粒子表面と反応することが出来る官能基を持つことが好ましく、親水部はアニオン、カチオン又は両性であることが好ましく、カチオン又は両性のものが更に好ましい。また、疎水部である炭素鎖は、直鎖であっても分枝鎖状であってもよい。例えば、次のようなフッ素系界面活性剤が挙げられる。

フルオロアルキル( $C_2 \sim C_{10}$ )カルボン酸、N-パーフルオロオクタンスルホンイルグルタミン酸ジナトリウム、3-[フルオロアルキル( $C_6 \sim C_{11}$ )オキシ]-1-アルキル( $C_3 \sim C_4$ )スルホン酸ナトリウム、3- $[\omega$ -フルオロアルカノイル( $C_6 \sim C_8$ )-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N,N-ジメチ

ル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、フルオロアルキル ( $C_{11} \sim C_{20}$ ) カルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸 ( $C_7 \sim C_{13}$ )、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、パーフルオロアルキル ( $C_4 \sim C_{12}$ ) スルホン酸塩 (Li、K、Na)、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル ( $C_6 \sim C_{10}$ ) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル ( $C_6 \sim C_{10}$ ) -N-エチルスルホニルグリシン塩 (K)、リン酸ビス (N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキル ( $C_6 \sim C_{16}$ ) エチルリン酸エステル、パーフルオロアルキル第四級アンモニウムヨウ化物 (商品名 フロラード FC-135、住友スリーエム株式会社製カチオン性フッ素系界面活性剤)、パーフルオロアルキルアルコキシレート (商品名 フロラード FC-171、住友スリーエム株式会社製ノニオン性界面活性剤)、パーフルオロアルキルスルホン酸カリウム塩 (商品名 フロラード FC-95 および FC-98、住友スリーエム株式会社製アニオン性界面活性剤)。

(4) 吸水性ポリマー粒子の表面が、シランカップリング剤で処理された、表面疎水化吸水性ポリマー粒子

シランカップリング剤として、特開昭61-211305号公報記載のシランカップリング剤を用いることができる。

好ましい具体例として、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロ

ビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

#### [表面疎水化吸水性ポリマー粒子の製造法]

(イ) 親水性ビニルモノマーの重合時に、1種以上の官能基を有するシリコン化合物やフッ素系界面活性剤等を存在させて、表面疎水化吸水性ポリマー粒子を得る方法

吸水性ポリマー粒子に、親水性ビニルモノマーの重合体を用いる場合、親水性ビニルモノマー及び架橋剤の重合方法としては、如何なる方法を採用してもよいが、親水性ビニルモノマーの水溶液（好ましくは濃度1～70質量%）を重合させる方法が好ましく、例えば、水溶液重合法、逆相懸濁重合法、パール重合法等の各種の方法を採用することができる。中でも、重合時の作業性や、得られる吸水性ポリマー粒子の吸水性能の点から、水溶液重合法又は逆相懸濁重合法が好ましく、吸水性ポリマー粒子の吸水性能が高い点から、逆相懸濁重合法が特に好ましい。親水性ビニルモノマーの重合温度は20～120℃であることが好ましく、重合時間は20～180分であることが好ましい。

重合開始剤は、水溶性ラジカル重合開始剤、例えば過酸化物、ヒドロパーオキシド、あるいはアゾ化合物等が既知の量で用いられる。これらの重合開始剤は、2種以上を混合して使用することも可能であり、更には、クロムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン等を加えてレドックス系重合開始剤として使用することも可能である。必要に応じて、油溶性ラジカル重合開始剤、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシド系

開始剤、アゾビス（イソブチロニトリル）、アゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）、アゾビス（ジメチルイソブチレート）、アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）等のアゾ系開始剤も用いることができる。

水溶性重合開始剤の使用量は、親水性ビニルモノマーに対して0.03～5質量％が好ましく、0.1～2質量％が更に好ましい。

親水性ビニルモノマーを、油相（溶剤）中に分散安定化させるために分散剤を使用する。表面疎水化吸水性ポリマー粒子を製造するためには、前述の1種以上の官能基を有するシリコン化合物あるいは前述のフッ素系界面活性剤を分散剤として用いることが好ましい。後述の他の分散剤と併用してもよい。シリコン化合物中、分散剤として好ましいものは、アミノ基、アンモニウム基、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を有するシリコン化合物である。

分散剤は、吸水性ポリマー粒子を構成する全ビニルモノマー100質量部に対して、0.5～30質量部が好ましく、1～10質量部が更に好ましく、1～7質量部存在させることが特に好ましい。

併用できる他の分散剤としては、一般のアニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性の界面活性剤、天然、半合成及び合成ポリマー等が挙げられる。例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム、ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム等のアニオン性界面活性剤；トリメチルステアリルアンモニウムクロリド及びカルボキシメチルジメチルセチルアンモニウム等のカチオン性及び両性の界面活性剤；ショ糖モノステアレート、ショ糖ジラウレート等のショ糖脂肪酸エステル、ソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステル、

ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステル、ポリオキシアリキレン付加物等のノニオン性界面活性剤；デンプン及びその誘導体、エチルセルロース等のセルロースエーテル、セルロースアセテート等のセルロースエステル等のセルロース誘導体等の天然及び半合成ポリマー；ポリビニルアルコール及びその誘導体、マレイン化ポリブタジエン、スチレンージメチルアミノエチルメタクリレート４級塩等の合成ポリマーが挙げられる。

逆相懸濁重合法に用いる溶剤は、好ましくは、炭化水素系溶剤もしくはシリコーン系溶剤又はそれらの混合物である。炭化水素系溶剤として、ヘキサン、ヘプタン、ドデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、イソオクタン、水添トリイソブチレン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素等が例示され、シリコーン系溶剤として、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン等が例示される。これらの中でヘキサン、シクロヘキサンが特に好ましい。

重合後、反応系中の水もしくは溶剤を留去する前に、架橋剤を後から添加して、好ましくは４０～１５０℃に加熱し、表面架橋させても良い。

(ロ) 親水性ビニルモノマー重合後の吸水性ポリマー粒子又は天然ポリマー等の予め得られた吸水性ポリマー粒子から表面疎水化吸水性ポリマー粒子を得る方法

吸水性ポリマー粒子と、１種以上の官能基を有するシリコーン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤存在下、更に必要に応じ、架橋剤及び／又はラジカル重合開始剤を加え、水存在下、好ましくは溶剤中、加熱する製造法

が好ましい。水が存在することで、吸水性ポリマー粒子の官能基が解離し、1種以上の官能基を有するシリコン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤の官能基と反応し易くなる。1種以上の官能基を有するシリコン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤の存在量は、吸水性ポリマー（粒子）100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、更に好ましくは0.01質量部以上、特に好ましくは0.1質量部以上であり、上限は、好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下、特に好ましくは5質量部以下である。

溶剤としては、前述の炭化水素系溶剤もしくはシリコン系溶剤又はそれらの混合物が好ましく用いられる。水の反応系中の存在量は、吸水性ポリマー（粒子）100質量部に対して、好ましくは1～200質量部、更に好ましくは10～100質量部である。水は反応後、留去等により脱水される。架橋剤は、使用する場合、吸水性ポリマー（粒子）100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、更に好ましくは0.01～5質量部、特に好ましくは0.01～3質量部存在させる。

ラジカル重合性の不飽和基を有するシリコン化合物を用いる場合、前述の油性ラジカル重合開始剤を共に存在させることが好ましい。1種以上の官能基を有するシリコン化合物又はフッ素系界面活性剤は、直接、又は有機溶媒、界面活性剤もしくは分散剤で、可溶化もしくは乳化分散した溶液にし、場合によっては噴霧状で添加することができる。表面処理を円滑に行うための加熱は、40～150℃の範囲が好ましい。

1種以上の官能基を有するシリコン化合物、フッ素系界面活性剤又はシラン

カップリング剤の混合時期は、吸水性ポリマーの重合体の粉碎前又は粉碎後いずれでもよいが、より好ましくは、吸水性ポリマーを粉碎後、吸水性ポリマー粒子とし、必要に応じ乾燥などにより含水量を適当な範囲に調整し、例えばニーダー中で混合させる。

疎水性ビニルモノマーの重合体により被覆された吸水性ポリマー粒子は、吸水性ポリマー粒子の重合中又は重合後の逆相懸濁重合溶液、すなわち溶剤中に吸水性ポリマー粒子が懸濁したスラリーに、疎水性ビニルモノマー及び前述の油溶性重合開始剤を添加し、重合させることにより得られるものが好ましい。溶剤としては、前述の炭化水素系溶剤もしくはシリコン系溶剤又はそれらの混合物が好ましく挙げられる。

油溶性重合開始剤の使用量は、疎水性ビニルモノマーに対して0.03～5質量%が好ましく、0.1～2質量%が更に好ましい。重合開始剤はあらかじめ他の成分と混合溶解して使用されるが、残存モノマーを低減する目的から重合途中で溶剤等に希釈して、一括あるいは連続的に添加することが可能である。重合温度は20～120℃であることが好ましく、重合時間は20～180分であることが好ましい。

本発明に用いられる表面疎水化吸水性ポリマー粒子としては、親水性ビニルモノマー及び架橋剤を、1種以上の官能基を有するシリコン化合物又はフッ素系界面活性剤の存在下、逆相懸濁重合法で、重合して得られるもの、吸水性ポリマー粒子と、1種以上の官能基を有するシリコン化合物、フッ素系界面活性剤又はシランカップリング剤を、水存在下、加熱して得られるもの、又は親水性ビニルモノマー及び架橋剤を、水溶性重合開始剤及び分散剤の存在下、逆相懸濁重合

させ、重合中又は重合後に、疎水性ビニルモノマー及び油溶性重合開始剤を添加し、重合して得られるものが好ましく挙げられる。

#### [乳化化粧料組成物]

本発明の乳化化粧料組成物は、制汗剤であることが好ましく、肌用のローション、クリーム、乳液等として用いることが出来る。特に、身体用のボディーローションとして用いることが好ましい。乳化化粧料組成物としては、水中油型（O/W）、油中水型（W/O）のいずれでもよいが、延びがよく、さっぱりとした感触を有し、制汗性能を高めるためには、O/W型であることが好ましい。特に、本発明の乳化化粧料組成物中の表面疎水化吸水性ポリマー粒子から水が蒸散することで、表面疎水化吸水性ポリマー粒子の吸水力を回復させるためには、O/W型であることが好ましい。

本発明の乳化化粧料組成物は、表面疎水化吸水性ポリマー粒子を、好ましくは0.2～30質量%、更に好ましくは0.5～10質量%、特に好ましくは1～5質量%含有する（水膨潤していない状態での含有量）。

本発明の乳化化粧料組成物においては、表面疎水化吸水性ポリマー粒子は組成物中の水により膨潤していることが好ましく、膨潤率は、好ましくは5～100 g/g、更に好ましくは7～75 g/g、特に好ましくは10～50 g/gである。このときの粒径は、好ましくは0.8～100  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは1.5～50  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは3～20  $\mu\text{m}$ である。

本発明の乳化化粧料組成物は、適性な粘度とするために、水を、好ましくは30質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、特に好ましくは60質量%以上、好ましくは95質量%以下、更に好ましくは90質量%以下、特に好ましくは8

5 質量%以下含有する。

また、本発明の組成物は、乳化化粧料組成物であるので、下記に記載するように乳化剤と油剤を含有することが好ましい。

本発明に用いられる乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及びアルキル付加カルボキシビニルポリマー等の油を抱える能力のある水性物質、シリコーン油用の乳化剤としてシリコーン系活性剤等が挙げられ、これらを1種以上用いることができる。

アニオン性界面活性剤として、具体的には、ステアリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ベヘニン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ロジン酸、12-ヒドロキシステアリン酸等の脂肪酸の塩、アシルグルタミン酸塩類、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられ、塩としては、アルカリ金属（ナトリウムやカリウム）塩、トリエタノールアミン塩等が挙げられる。

カチオン性界面活性剤として、具体的には、アルキルアミン塩、アルキル四級アンモニウム塩等が挙げられる。両性界面活性剤として、具体的には、レシチン、リン脂質等が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤として、例えばポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油及びこれらの誘導体；ポリオキシエチレンソルピタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルピタンテトラオレエート等のポリオキシエチレンソルピタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレングリセリルモノイソステアレート、ポリオキシエチレングリセリルトリイソステアレート等のポリオキシエチレングリセリル脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンヘキシルデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル、ポリオキシエチレンラ

ウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキル又はアリアルエーテル等のポリオキシエチレン付加型界面活性剤のほか、ポリグリセリンアルキルエーテル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステル等が挙げられる。

シリコーン油用の乳化剤としては、ポリエーテル変性シリコーン、ポリエーテル・アルキル変性シリコーン、グリセリルエーテル変性シリコーン等が挙げられる。

本発明の乳化化粧料組成物には、ノニオン性界面活性剤を配合するのが、安定性及び使用感の点で好ましい。これらの乳化剤は、化粧料組成物中に 0.1 ~ 1.5 質量%、更に 0.2 ~ 5 質量%、特に 0.3 ~ 2 質量%含有するのが好ましい。

本発明の乳化化粧料組成物は、油剤を含有することが好ましい。炭化水素系油剤としては、例えば流動パラフィン、パラフィンワックス、セレシン、スクワラン等の炭化水素類；蜜ロウ、鯨ロウ、カルナバロウ等のワックス類；オリーブ油、椿油、ホホバ油、ラノリン等の天然動植物油脂；ミリスチン酸オクチルドデシル、ジオクタン酸ネオペンチルグリコール等のエステル油類；カプリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、コレステロール等の高級アルコール；脂肪酸；ジグリセライド、トリオクタン酸グリセライド等のトリグリセライド等が挙げられる。これらの炭化水素系油剤は、化粧料組成物中に 0.5 ~ 50 質量%、更に 1 ~ 30 質量%、特に 2 ~ 15 質量%配合するのが好ましい。

本発明の乳化化粧料組成物は、前記炭化水素系油剤以外にもシリコーン油を含

有することが好ましい。シリコーン油としては、オクチルメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状シリコーン、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等の鎖状シリコーン、アミノ変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン、メチルフェニルポリシロキサン、脂肪酸変性シリコーン、アルコール変性シリコーン、アルコキシ変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、アルキル変性シリコーン等の固体又は液体のシリコーン油が挙げられる。これらの内、好ましいものは、鎖状シリコーン、環状シリコーンであり、粘度（25℃）1000 mm<sup>2</sup>/s 以下のものが油っぽくなく好適に使用できる。これらのシリコーン油は、化粧料組成物中に0.2～30質量%、更に0.4～15質量%、特に0.8～8質量%配合するのが好ましい。

本発明の化粧料組成物は、必要により水溶性高分子を含有すると、乳化安定性が更に向上するので好ましい。ここで用いられる水溶性高分子としては、例えばグァーガム、クインスシード、カラギーナン、ローカストビーンガム、アラビアガム、トラガカント、ペクチン、マンナン、デンプン、アルギン酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウム、キサンタンガム、プルランデキストラン、カードラン、コラーゲン、ケラチン、カゼイン、アルブミン、ゼラチン、コンドロイチン硫酸、キチン、寒天、ゼラチン等の天然系；カチオン化セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル、カルボキシメチルセルロース、デキストラン硫酸、カルボキシメチルキチン、可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン等の半合成系；カ

ルボキシビニルポリマー（ポリアクリル酸塩）、アルキル付加カルボキシビニルポリマー、アルギン酸プロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレングリコール等の合成系が挙げられる。特に好ましい水溶性高分子は、ポリアクリル酸塩（ナトリウム塩、カリウム塩）である。

水溶性高分子の水溶性としては、25℃の水に対して1質量%以上の溶解性を持つ水溶性高分子が好ましい。この溶解性は、水溶性高分子1質量%の水溶液を光路長10mmの石英セルに入れて25℃で波長500nm光及び800nm光の透過度を測定した場合、少なくともどちらか一方が60%以上であることによって確認できる。水溶性高分子は、部分架橋体であってもよい。

本発明の化粧料組成物中の水溶性高分子の含有量は、0.01～5.0質量%が好ましく、0.02～3.0質量%が更に好ましい。

本発明の化粧料組成物は、保湿剤を含有することが好ましい。このような保湿剤としては、グリセリン、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ソルビトール等の多価アルコール類；乳酸ナトリウム、2-ピロリドン-5-カルボン酸ナトリウム、ヒアルロン酸ナトリウム等が挙げられる。中でも、グリセリンが特に好ましい。本発明の化粧料組成物中の保湿剤の配合量は、好ましくは0.5～30質量%、更に好ましくは1～20質量%である。

本発明の化粧料組成物には、更に化粧料成分として一般に使用されているその他の成分を、本発明の効果を損なわない範囲で、化粧料組成物の形態、種類等に応じて適宜配合することができる。

かかる化粧料成分としては、例えばマイカ、タルク、セリサイト、カオリン、ポリメチルシルセスキオキサン、硫酸バリウム等の体質顔料；酸化チタン、亜鉛華、酸化鉄等の無機顔料；ナイロンパウダー等の有機粉体；これら粉体をシリコーン処理、金属石けん処理、N-アシルグルタミン酸処理等の表面疎水化処理した粉体；美白剤、鎮痛消炎剤、鎮痒剤、収斂剤、皮膚軟化剤、ホルモン剤等の薬効成分；カチオン交換能を有するベントナイト、ヘクトライト、スメクタイト等の水膨潤性粘土鉱物類等の増粘剤；エタノール；その他、乳化安定剤、殺菌剤、キレート剤、紫外線防御剤、pH調整剤、防腐剤、色素類、香料等が挙げられる。

本発明の乳化化粧料組成物の粘度は、低すぎると、皮膚に塗布したときに、肌上で容易に流れ落ちてしまい、高すぎると、皮膚に塗布し塗り伸ばすのが困難となるため、1,000～500,000 mPa・sが好ましく、3,000～200,000 mPa・sが更に好ましく、8,000～80,000 mPa・sが特に好ましい。粘度は以下の方法で求めることが出来る。

#### <粘度測定法>

t型粘度計（brookfield社製、モデルRVT）により、治具Dを用い、25℃に調整した化粧料組成物を回転数10 r/minにて測定する。

本発明の乳化化粧料組成物のpHは、人体皮膚表面のpHである弱酸性領域に近い、4～9が好ましく、5～8が更に好ましい。

本発明の化粧料組成物は、それぞれ常法に従って製造される。

本発明の乳化化粧料は、水で膨潤した表面疎水化吸水性ポリマー粒子を含有するため、肌に塗布後、乳化化粧料中の表面疎水化吸水性ポリマー粒子から水が蒸散することで、表面疎水化吸水性ポリマー粒子の吸水力が回復し、吸汗性が生

じると考えられる。表面疎水化吸水性ポリマー粒子は、吸汗後もべたつかず、感触的に好ましい。従って、本発明の乳化化粧料は、保湿感を有しながら、汗によるべたつきを防ぐことができ、好ましい使用感を有するものである。

## 実施例

特に断らない限り、以下の例における「％」は「質量％」を示す。

### 合成例 1

メタクリル酸（三菱レイヨン（株）製）300 g とイオン交換水 135 g を 2 L のビーカーに取り、冷却しつつ攪拌下、30％の苛性ソーダ水溶液 348 g を滴下して 75％の中和を行った後、過硫酸カリウム 1.2 g（0.4％対メタクリル酸）を 24.3 g のイオン交換水に溶解した溶液と架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名、デナコール EX 810、長瀬化成（株）製）15.0 g（5.0％対メタクリル酸）を加え、均一に溶解した。得られた溶液を 2 L のビーカー中、シクロヘキサン 1500 ml にアミノ変性シリコーン（ジーイー東芝シリコーン（株）製 XF 42-703、粘度（25℃）：1000 m<sup>2</sup>/s、アミン当量：1500 g/mol）15 g を溶解して得られた溶液に添加し、ホモミキサーを用い、回転数 10000 r/min で 5 分間強攪拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次に還流冷却器を付した、5 L のステンレス製反応釜にシクロヘキサン 900 ml を入れ 350 r/min で攪拌し、予め系内を 75℃ に加熱し、窒素置換した溶液の中に、上記のメタクリル酸部分中和油中水型分散滴を滴下し、同時に重合を開始させた。全量を 1.5 時間で滴下した後、還流温度で更に 4 時間熟成を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し 340 ml の脱水を行い、更に 1300 ml のシクロヘキサンを蒸発留去後、放冷し合成を完結

した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって376gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られた表面疎水化吸水性ポリマー粒子の平均粒径は $2.9\mu\text{m}$ であり、吸水量は $15\text{g/g}$ であった。

### 合成例2

合成例1におけるアミノ変性シリコーン15gの代わりに、分散安定剤であるシュガーエステル（商品名、リョートーシュガーエステルS570とS770の等重量混合物、三菱食品（株）製）15g（5.0%対メタクリル酸）を用いる以外は合成例1と同様にして、吸水性ポリマーを得た。得られた吸水性ポリマー372gを、シクロヘキサン2000mlにアミノ変性シリコーン（信越化学工業（株）製 KF-864、粘度（25℃）： $1700\text{mm}^2/\text{s}$ 、アミン当量： $3800\text{g/mol}$ ）15gを溶解して得られた溶液に入れ、系内を75℃に加熱して $350\text{r/min}$ で30分攪拌した。次いでイオン交換水150gを滴下し、更に75℃にて30分攪拌した後、架橋剤であるエチレングリコールジグリシルエーテル（商品名、デナコールEX810、長瀬化成（株）製）3.0g（1.0%対メタクリル酸）を20gのイオン交換水に溶解した溶液を5分間で滴下した。還流温度で更に4時間熟成を行った後、脱水管を取り付け、昇温し、100mlの脱水を行い、放冷し合成を完結した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって375gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られた表面疎水化吸水性ポリマー粒子の平均粒径は $3.0\mu\text{m}$ で、吸水量は $13\text{g/g}$ であった。

### 合成例3

メタクリル酸（三菱レイヨン（株）製）300gとイオン交換水135gを2Lのビーカーに取り、冷却しつつ攪拌下、30%苛性ソーダ水溶液348gを滴

下して75%の中和を行った後、過硫酸カリウム1.2g(0.4%対メタクリル酸)を24.3gのイオン交換水に溶解した溶液と架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名、デナコールEX810、長瀬化成(株)製)15.0g(5%対メタクリン酸)を加え、均一に溶解した。得られた溶液を2Lビーカー中、シクロヘキサン1500mLにシュガーエステル(商品名、リョートーシュガーエステルS570とS770の等重量混合物、三菱食品(株)製)15g(5%対メタクリン酸)を溶解して得られた溶液に添加し、ホモキサナーを用い、回転数10000r/minで5分間強撹拌を行い微細な油中水型分散滴を作った。次に環流冷却器を付した、5Lのステンレス製反応釜にシクロヘキサン900mLを入れ350r/minで撹拌し、予め系内を75℃に加熱し、窒素置換した後溶液の中に、上記メタクリル酸部分中和油中水型分散滴を滴下し、同時に重合を開始させた。全量を1.5時間で滴下した後、環流温度で更に4時間熟成を行った。その後脱水管を取り付け、昇温し340mLの脱水を行い、更に1300mLのシクロヘキサンを蒸留去後、放冷し合成を完結した。減圧下で蒸発乾固を行うことによって359gの微粉末状の白色乾燥ポリマーを得た。得られたポリマー微粒子の平均粒径は2.9 $\mu$ mで、吸水量は11g/gであった。

#### 実施例1～2及び比較例1

合成例1で得られた吸水性ポリマー粒子を用い、下記方法で表1に示す組成の乳化化粧料を調製した。得られた乳化化粧料について、下記方法で性能を評価した。結果を表1に示す。

#### <乳化化粧料の調製法>

200mLの容器(以下水槽と呼ぶ)に、水、グリセリン、メチルパラベン、

アクリル酸重合体、セテアレスー 20 を攪拌下で順に加えた後、75℃に加熱した。これに水酸化ナトリウム 50% 水溶液を加えた後、デカメチルシクロシロキサンを分散媒とした合成例 1 で得られた吸水性ポリマー粒子分散液を加えた。100 mL の容器に、セテアリルアルコール、グリセリルジラウレート、ミリスチルステアレート、セチルアルコール、プロピルパラベンをとり、75℃に加熱して溶解した。ジメチコンをこの容器に加え、ミキサーで混合した後、水槽に加えた。50 mL の容器にエタノール、シリコーン粉体、防腐剤および香料を加え攪拌混合し、45℃まで冷却した水槽に加え攪拌後、室温まで冷却して、乳化化粧品を得た。

#### <性能評価法>

##### (1) 塗布感

試料 0.5 g を前腕部に塗布した時の試料ののび感を官能評価し、下記の基準に従い評価した。

○…軽く伸び、容易に前腕部全体にいきわたらせることができる

×…伸びにくいために、前腕部全体に行き渡らせることが困難である

××…塗布とともに試料が肌上を流れこぼれ落ちてしまい、塗り広げることができない。

##### (2) ベたつき感のなさ (乾燥時)

試料 0.5 g を前腕部に塗布し、10 分間室温で放置し、乾燥させる。乾燥後の皮膚感触を官能評価し、下記の基準に従い評価した。

○…べとつかず、サラサラする

△…ややべとつきがある

×…かなりベタつく。

(3) ベたつき感のなさ (発汗時)

上記乾燥時のべたつき感のなさを評価後、40℃、75%RHの部屋に15分  
入り発汗した。発汗後の皮膚感触を官能評価し、下記の基準に従い評価した。

○…べとつかず、サラサラする

△…ややべとつきがある

×…かなりベタつく。

(4) 乾燥後の白残りのなさ

上記発汗時のべたつき感のなさを評価後、肌上の白残りの有無を評価した。

○…白残りなし

△…白残り若干あり

×…白残りあり

表1

		実施例		比較例	
		1	2	1	2
乳 化 化 粧 料  ( g )	精製水	73.41	78.41	81.43	84.81
	グリセリン	4.50	4.50	4.50	2.70
	メチルパラベン	0.20	0.20	0.20	0.00
	アクリル酸重合体 <sup>*1</sup>	0.05	0.05	0.05	0.03
	セテアレスー20 <sup>*2</sup>	0.62	0.62	0.62	0.58
	水酸化ナトリウム50%水溶液	0.04	0.04	0.04	0.03
	吸水性ポリマー	3.96 <sup>*7</sup>	3.96 <sup>*7</sup>	0.00	5.00 <sup>*8</sup>
	D5(デカメチルシクロシロキサン) <sup>*3</sup>	2.64	2.64	0.00	0.00
	セテアシルアルコール <sup>*4</sup>	0.56	0.56	1.60	1.71
	グリセリルジラウレート	1.85	1.85	1.85	0.83
	ミリスチルステアレート	0.76	0.76	2.17	0.00
	セチルアルコール	0.61	0.61	1.74	0.45
	プロピルパラベン	0.10	0.10	0.10	0.00
	ジメチコン <sup>*5</sup>	0.50	0.50	0.50	0.00
	エタノール	4.50	4.50	4.50	1.35
	シリコーン粉体 <sup>*6</sup>	5.00	0.00	0.00	0.00
	防腐剤	0.40	0.40	0.40	0.00
	香料	0.30	0.30	0.30	0.00
	その他	0.00	0.00	0.00	2.49 <sup>*9</sup>
	粘 度 (mPa・s)	32,000	28,000	15,000	—
評 価 結 果	塗布感	○	○	○	×
	べたつき感のなさ(乾燥時)	○	○	△	○
	べたつき感のなさ(発汗時)	○	○	×	×
	乾燥後の白残りのなさ	○	○	○	○

注)

- \*1: グッドリッチ社製 カーボポール 981
- \*2: クローダ社製 INCROPOL CS-20 (ポリオキシエチレン (EO) 20 モル付加) セチルノステアリルエーテル)
- \*3: 東レダウコーニングシリコン社製、SH-245
- \*4: プロクター&ギャンブル社製 TA-1618 (セチルアルコールとステア  
リルアルコールの混合物)
- \*5: ジメチルポリシロキサン (200cs)
- \*6: ジーイー東芝シリコン (株) 製、トスパール 2000B
- \*7: 合成例 1 で得たポリマー
- \*8: 合成例 3 で得たポリマー
- \*9: イソデカン 1.35%、パームグリセライド 0.58%、 $C_{12} \sim C_{15}$  アルキ  
ルベンゾエート 0.45%、ステアリン酸 0.11%

以下に処方例を示す。

処方例 1: 乳化化粧品

<組成>

精製水	64.58%
グリセリン	4.50
メチルパラベン	0.20
アクリル酸重合体 <sup>*1</sup>	0.05
セテアレス-20 <sup>*2</sup>	0.62

水酸化ナトリウム 50%水溶液	0.04
合成例 1 の吸水性ポリマーの分散液 <sup>*3</sup>	16.50
セテアリルアルコール <sup>*4</sup>	0.28
グリセリルジラウレート	1.85
ミリスチルステアレート	0.38
セチルアルコール	0.20
プロピルパラベン	0.10
ジメチコン <sup>*5</sup>	0.50
エタノール	4.50
シリコーン粉体 <sup>*6</sup>	5.00
防腐剤	0.40
香料	0.30

注) \*1、\*2、\*4、\*5、\*6は表 1 と同じ。

\*3: 合成例 1 の吸水ポリマー粒子 : D 5 = 60 : 40 (質量比) の分散液。

処方例 2 : 乳化化粧料

<組成>

精製水	73.41%
グリセリン	4.50
メチルパラベン	0.20
アクリル酸重合体 <sup>*1</sup>	0.05
セテアレスー 20 <sup>*2</sup>	0.62
水酸化ナトリウム 50%水溶液	0.04

合成例 2 の吸水性ポリマーの分散液 <sup>*7</sup>	6 . 6 0
セテアリルアルコール <sup>*4</sup>	0 . 5 6
グリセリルジラウレート	1 . 8 5
ミリスチルステアレート	0 . 7 6
セチルアルコール	0 . 6 1
プロピルパラベン	0 . 1 0
ジメチコン <sup>*5</sup>	0 . 5 0
エタノール	4 . 5 0
シリコーン粉体 <sup>*6</sup>	5 . 0 0
防腐剤	0 . 4 0
香料	0 . 3 0

注)

\*1、\*2、\*4～\*6は表 1 と同じ

\*7：合成例 2 の吸水性ポリマー粒子：D 5 = 6 0 : 4 0 （質量比）の分散液

## 請求の範囲

1. 表面疎水化吸水性ポリマー粒子、及び水を含有する、乳化化粧品組成物。
2. 表面疎水化吸水性ポリマー粒子の平均粒径が、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ である、請求項1記載の乳化化粧品組成物。
3. 表面疎水化吸水性ポリマー粒子の吸水量が、 $5 \sim 100 \text{ g/g}$ である請求項1又は2記載の乳化化粧品組成物。
4. 粘度が、 $1,000 \sim 500,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である請求項1～3いずれかの項記載の乳化化粧品組成物。
5. 水の含有量が、 $30 \sim 95$ 質量％である請求項1～4いずれかの項記載の乳化化粧品組成物。
6. 表面疎水化吸水性ポリマー粒子が、吸水性ポリマー粒子の表面が1種以上の官能基を有するシリコン化合物により被覆されてなるものである請求項1～5いずれかの項記載の乳化化粧品組成物。
7. 制汗剤用である請求項1～6いずれかの項記載の乳化化粧品組成物。
8. 表面疎水化吸水性ポリマー粒子及び水を含有する乳化組成物の化粧品としての用途。
9. 表面疎水化吸水性ポリマー粒子及び水を含有する乳化組成物を皮膚に適用することを含む制汗方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/14448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/32, 7/00, 7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/00-7/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 676192 A2 (HELENE CURTIS Inc.), 11 October, 1995 (11.10.95), Example 1 & US 5635166 A & US 5534245 A & AU 9513407 A & NO 9500651 A & FI 9500797 A & CA 2142576 A & JP 8-34718 A & ZA 9501346 A & NZ 270526 A & CN 1111982 A & IL 112647 A	1-5, 7-9 6
X Y	WO 00/35412 A1 (HERCULES Inc.), 22 June, 2000 (22.06.00), Claims 1, 13 & US 6083492 A & CA 2320890 A & BR 9909215 A & EP 1054659 A1 & JP 2002-532401 A & BG 104760 A	1-4, 7-9 5-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
12 February, 2004 (12.02.04)

Date of mailing of the international search report  
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/14448

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 4-356415 A (Kao Corp.), 10 December, 1992 (10.12.92), Full text (Family: none)	1-9
P,X	EP 1258290 A2 (Kao Corp.), 20 November, 2002 (20.11.02), Full text & US 2003/65087 A & JP 2003-34725 A	1-9
P,X	JP 2003-301019 A (Kao Corp.), 21 October, 2003 (21.10.03), Full text (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/32, 7/00, 7/48

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> A61K7/00-7/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP 676192 A2 (HELENE CURTIS Inc.) 1995.10.11 実施例1 参照 &US 5635166 A      &US 5534245 A      &AU 9513407 A &NO 9500651 A      &FI 9500797 A      &CA 2142576 A &JP 8-34718 A      &ZA 9501346 A      &NZ 270526 A &CN 1111982 A      &IL 112647 A	1-5, 7-9 6
X Y	WO 00/35412 A1 (HERCULES Inc.) 2000.06.22 特許請求の範囲第1項及び第13項参照 &US 6083492 A      &CA 2320890 A      &BR 9909215 A	1-4, 7-9 5-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.02.2004

国際調査報告の発送日

02.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森井 裕美

4C

9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3402

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&EP 1054659 A1      &JP 2002-532401 A      &BG 104760 A	
Y	JP 4-356415 A (花王株式会社) 1992. 12. 10 文献全体 ファミリーなし	1-9
PX	EP 1258290 A2 (花王株式会社) 2002. 11. 20 文献全体 &US 2003/65087 A      &JP 2003-34725 A	1-9
PX	JP 2003-301019 A (花王株式会社) 2003. 10. 21 文献全体 ファミリーなし	1-9

10/534524

## Description

## COSMETIC COMPOSITION

## Field of the invention

The present invention relates to an emulsified cosmetic composition useful as a skin agent for external application, particularly an emulsified cosmetic composition for antiperspiration.

## Background of the invention

In perspiring sites, particularly the armpit, stickiness due to perspiration worsens skin feel and an unpleasant smell is generated, and thus cosmetics having an anti-perspiring effect have been used. Particularly, an aluminum compound is used as a main component exhibiting an anti-perspiring effect (JP-A 52-99236). However, such a compound has gritty feel and is thus not satisfactory in respect of feel.

On one hand, emulsified cosmetics for face or body blended with a moisture-retaining component such as glycerin are used for the purpose of preventing drying of the skin. In the case of perspiring after application of such cosmetics, however, the emulsified cosmetics have no ability for antiperspiration, thus causing stickier feel attributable to the moisture-retaining component such as glycerin than in a non-coated state.

JP-A 5-70322 discloses water-in-oil emulsified

cosmetics containing a water-absorbing polymer and dimethyl polysiloxane. However, the surface of the water-absorbing polymer used therein is not hydrophobated.

Cosmetics containing a water-absorbing organic polymer (JP-A 50-126820) are known to reduce stickiness due to perspiration, but the surface of the organic polymer is hydrophilic so that its effect on reduction of stickiness is not sufficient, and thus sticky feel is often caused.

#### Summary of the invention

The present invention relates to an emulsified cosmetic composition having an anti-perspiring action.

The present invention provides an emulsified cosmetic composition containing surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles and water, particularly an emulsified cosmetic composition as an antiperspirant.

The present invention provides use of an emulsified composition containing surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles and water as cosmetics. The present invention also provides a method of antiperspiration, which includes applying an emulsified composition containing surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles and water to the skin.

#### Detailed description of the invention

[Surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles]

The surface-hydrophobated water-absorbing polymer

particles used in the present invention may be water-absorbing polymer particles wherein at least a part of the surfaces of water-absorbing polymer particles was hydrophobated. Such surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles include, for example, (1) surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles wherein the surfaces of water-absorbing polymer particles were coated with a silicone compound having at least one kind of functional group, (2) surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles wherein the surfaces of water-absorbing polymer particles were coated with a polymer of a hydrophobic vinyl monomer, (3) surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles wherein the surfaces of water-absorbing polymer particles were treated with a fluorine-based surfactant, and (4) surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles wherein the surfaces of water-absorbing polymer particles were treated with a silane coupling agent. Among these polymer particles, the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles wherein the surfaces of water-absorbing polymer particles were coated with a silicone compound having at least one kind of functional group are preferable.

The shape of the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles of the present invention is not particularly limited, and may be not only in the form of sphere, egg or lump, etc., but also in the form of scale, plate, fiber, fine-powder agglomerate (granule) or in an amorphous state. Preferably, the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles

are in the form of sphere, egg or lump for easy availability, more preferably in the form of sphere for good feeling. These particles may be porous.

When the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles of this invention are in the form of sphere, egg or lump, the average particle diameter thereof is preferably 0.1  $\mu\text{m}$  or more, more preferably 0.5  $\mu\text{m}$  or more, and the upper limit is preferably 50  $\mu\text{m}$  or less, more preferably 20  $\mu\text{m}$  or less, still more preferably 10  $\mu\text{m}$  or less and even more preferably 5  $\mu\text{m}$  or less, so that the particles do not feel frictional after application and drying on the skin, do not feel gritty upon application onto the skin, and are hardly removed upon rubbing on the skin, or the powder of the water-absorbing particles is not visible on the skin and does not seem white. The average particle diameter refers to the diameter of a particle not swollen with water, determined (in a cyclohexane solvent) with a light scattering particle-diameter measuring instrument (for example, LS-230 model manufactured by Coulter, Inc.).

The amount of water absorbed into the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles of this invention is preferably not lower than 5 g/g, more preferably not lower than 10 g/g. The upper limit is preferably not higher than 100 g/g, more preferably not higher than 50 g/g, still more preferably not higher than 30 g/g. In this range, a sufficient anti-perspiring ability can be achieved, and if the water-absorbing polymer absorbs sweat, it does not give slimy feel and is hardly released from the skin. The amount of water

absorbed can be determined by adding 1000 ml water to 5 g sample, then suspending and stirring it for 30 minutes (100 rpm, 25°C), centrifuging it at 2,000 G for 30 minutes, discarding the supernatant gently, measuring the weight of the sample, and determining the amount of water absorbed, on the basis of the difference of this weight from the initial weight of the sample.

As is described later, the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles can be obtained by a method (A) of preparing surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles by allowing a silicone compound having at least one kind of functional group, a fluorine-based surfactant etc., to be present during polymerization of a hydrophilic monomer, a method (B) of preparing surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles from water-absorbing polymer particles after polymerization of a hydrophilic vinyl monomer or from previously obtained water-absorbing polymer particles such as a naturally occurring polymer, etc.

As the water-absorbing polymer used in the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles, a natural polymer, a semi-synthetic polymer or a synthetic polymer can be used insofar as it is a polymer having the action of absorbing water. To attain water-absorbing properties, it is preferably a polymer having a crosslinked structure, and such a polymer is a (co)polymer crosslinked by a crosslinking method described later or a (co)polymer having a crosslinkage via a hydrogen bond or hydrophobic bond, a crosslinkage derived from

a partial crystalline structure or a crosslinkage derived from a helix structure etc. [(co)polymer means a polymer or copolymer.].

For example, the natural polymer and semi-synthetic polymer include starch, carrageenan, gelatin, agar, tragacanth gum, viscose, cellulose (for example, crystalline cellulose), methyl cellulose, ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose and carboxymethyl cellulose, or crosslinked products thereof, for example starch-(meth)acrylate graft copolymers (or its crosslinked products) [(meth)acrylate means acrylate, methacrylate or a mixture thereof.].

The synthetic polymer includes a crosslinked product of a (co)polymer of hydrophilic vinyl monomers such as anionic monomers or salts thereof, nonionic hydrophilic group-containing monomers, amino group-containing unsaturated monomers or neutralized products thereof or quaternarized products thereof. The hydrophilicity of the hydrophilic vinyl monomer means that the solubility in 100g of water (20°C) is preferably 6 wt.% or more, more preferably more than 20 wt.%. Examples of monomers used in production of the synthetic polymer include anionic monomers such as (meth)acrylic acid, maleic acid, fumaric acid, crotonic acid, itaconic acid, 2-(meth)acryloyl ethane sulfonic acid, 2-(meth)acryloyl propane sulfonic acid, 2-(meth)acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid, vinyl sulfonic acid and styrene sulfonic acid or salts thereof; nonionic hydrophilic group-containing monomers such as (meth)acrylamide, N-substituted

(meth)acrylamide, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, methoxypolyethylene glycol (meth)acrylate, polyethylene glycol(meth)acrylate, N-vinyl pyrrolidone and N-vinyl acetamide; and amino-group containing unsaturated monomers such as N,N-dimethylaminoethyl (meth)acrylate, N,N-dimethylaminopropyl (meth)acrylate and N,N-dimethylaminopropyl (meth)acrylamide or acid-neutralized product thereof, or quaternized products thereof. Preferable examples of the acid used in producing the acid-neutralized product include hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, acetic acid, formic acid, maleic acid, fumaric acid, citric acid, tartaric acid, adipic acid, lactic acid etc., and preferable examples of the quaternizing agent include alkyl halides such as methyl chloride, ethyl chloride, methyl bromide and methyl iodide, and standard alkylating agents such as dimethyl sulfate, diethyl sulfate and di-n-propyl sulfate. The counterion includes halogen ions such as chlorine and organic anions such as methosulfate. Unless the hydrophilicity of the resultant polymer is extremely inhibited, the hydrophobic vinyl monomers such as acrylates and styrene or derivatives thereof can also be simultaneously copolymerized in an amount of preferably 0 to 50% by weight, more preferably 0 to 20 wt.%, of the total monomers.

The hydrophobicity of the hydrophobic vinyl monomer means that the solubility in 100g of water (20°C) is preferably less than 6 wt.%. No lower limit is provided, but it may be 0.01 wt.% or more.

As the monomer components used, one or more of those enumerated above can be selected, but crosslinked (co)polymers of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid monomers such as (meth)acrylic acid, maleic acid, fumaric acid, crotonic acid, itaconic acid or salts thereof are preferable because of their high water-absorbing ability and easy availability. In addition to the  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid monomers, other monomers can also be copolymerized.

To improve the water-absorbing ability, the amount of the hydrophilic vinyl monomers blended is preferably at least 50% by weight, more preferably at least 70% by weight and particularly preferably at least 90% by weight of the total monomers constituting the water-absorbing polymer particles.

The water-absorbing polymer particles are preferably a crosslinked polymer or copolymer of hydrophilic vinyl monomers and/or salt thereof, more preferably a crosslinked polymer or copolymer of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid monomers and/or salts thereof, particularly preferably crosslinked poly(meth)acrylate. These water-absorbing polymers can be used alone or in combination thereof.

The "salt" includes e.g. alkali metal salts (sodium salt, potassium salt, lithium salt etc.), alkaline earth metal salts (calcium salt, magnesium salt, barium salt etc.) and ammonium salts (quaternary ammonium salt, quaternary alkyl ammonium salt etc.). Among these, the sodium salt is most inexpensive and preferable. Here, the degree of neutralization of the water-absorbing polymer particles is preferably 0.01 to 100%,

more preferably 1 to 99% and particularly preferably 40 to 95% based on the number of moles of the acid group in the water-absorbing polymer. In this invention, the "degree of neutralization" refers to the ratio (on a molar basis) of the salt-forming acid group to the acid group in the water-absorbing polymer, that is,  $(\text{number of moles of the salt-forming acid group}) / (\text{number of moles of the salt-formable free acid plus the salt-forming acid group}) \times 100 (\%)$ .

The method of forming the crosslinked (co)polymers described above involves covalent crosslinking by (a) self-crosslinking during polymerization, (b) copolymerization with a multifunctional monomer, and (c) irradiation with radiation, or ionic crosslinking via (d) polyvalent metal ion. Among these, (b) is preferable from the viewpoint of easy production and stability of the crosslinked structure, and the multifunctional monomer includes both a crosslinking vinyl monomer having at least 2 reactive unsaturated groups in the molecule and a compound having at least 2 functional groups other than unsaturated groups in the molecule.

Among these crosslinking vinyl monomers having at least 2 reactive unsaturated groups in the molecule, ethylene glycol di(meth)acrylate, polyethylene glycol di(meth)acrylate, divinyl benzene, pentaerythritol triallyl ether, pentaerythritol tetraallyl ether, and methylene bisacrylamide are preferable.

The compound having at least 2 functional groups other

than unsaturated groups in the molecule is more preferably ethylene glycol diglycidyl ether or polyethylene glycol diglycidyl ether.

The amount of the crosslinking agent added is varied depending on the type of the crosslinking agent and the crosslinking method, but is preferably 0.001 part by weight or more, more preferably 0.01 part by weight or more, particularly preferably 0.1 part by weight or more, relative to 100 parts by weight of the total monomers constituting the water-absorbing polymer particles, and the upper limit is preferably 20 parts by weight or less, more preferably 10 parts by weight or less, particularly preferably 5 parts by weight or less. When the amount of the crosslinking agent is 0.001 part by weight or more, the amount of water absorbed can be maintained due to a low content of water-soluble components in the resulting water-absorbing polymer, while when its amount is 20 parts by weight or less, the density of crosslinkages is suitable and the amount of water absorbed into the resultant water-absorbing polymer is sufficient.

Hereinafter, preferable surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles are specifically described.

(1) Surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles wherein the surfaces of water-absorbing polymer particles were coated with a silicone compound having at least one kind of functional group

The silicone compound having at least one kind of functional group is a silicone compound having at least 2

silicon atoms, having at least one kind of functional group capable of chemical bonding, preferably covalent bonding and/or ionic bonding, to the surfaces of water-absorbing polymer particles.

In the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles, the surfaces of the water-absorbing polymer particles have been coated preferably via chemical bonding with a silicone compound having at least one kind of functional group. The silicone compound can thereby be stably present on the surfaces of the water-absorbing polymer particles, even upon incorporation into cosmetics. The presence of such chemical bonding can be confirmed by the fact that the silicone compound is present on the water-absorbing polymer particles even if the silicon-modified polymer particles are subjected 3 times to the washing step of treating, with chloroform (10% by weight relative to chloroform) for 2 hours under stirring (30 rpm, 50°C) and then centrifuged.

The water-absorbing polymer particles are preferably coated thereon with the silicone compound to such an extent that the stickiness of the surfaces of the water-absorbing swollen particles can be suppressed.

Assuming that the amount of the total polymer particles (including the silicone compound) is 100 parts by weight, the lower limit of the amount of the silicone compound having at least one kind of functional group is preferably 0.1 part by weight or more, more preferably 0.5 part by weight or more, still more preferably 1 part by weight or more. The upper limit

is preferably 30 parts by weight or less, more preferably 10 parts by weight or less, still more preferably 5 parts by weight or less.

To prevent gel blocking among polymer particles or sticky feeling during use, the silicone compound having at least one kind of functional group is preferably hydrophobic. In particular, when the silicone compound is the one having plural kinds of functional groups and having a functional group not contributing to the reaction, the silicone compound is preferably hydrophobic.

As used herein, the hydrophobic silicone compound having at least one kind of functional group refers to the one whose solubility in 100 g water at 25°C is 10% by weight or less, preferably 1% by weight or less, more preferably 0.5% by weight or less and particularly preferably 0.1% by weight or less. The lower limit of the solubility is not particularly present, but may be at least 0.01% by weight.

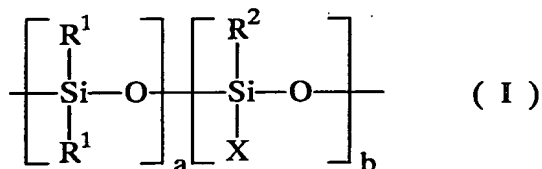
The weight average molecular weight of the silicone compound having at least one kind of functional group is preferably 1000 to 500,000, more preferably 3000 to 200,000 and particularly preferably 10,000 to 200,000. Measurement of this weight average molecular weight is conducted by gel permeation chromatography (GPC), using polystyrene as standard and chloroform as eluent.

The functional group is preferably at least one kind of functional group selected from the group consisting of an amino group, an ammonium group, a hydroxy group, a carboxy group,

an epoxy group and a radical-polymerizable unsaturated group, more preferably an amino group and/or an ammonium group. These groups may be located at a side chain, one end and/or both ends of siloxane, or may be a mixture thereof.

Typical examples of the silicone compound having at least one kind of functional group used in this invention are shown below.

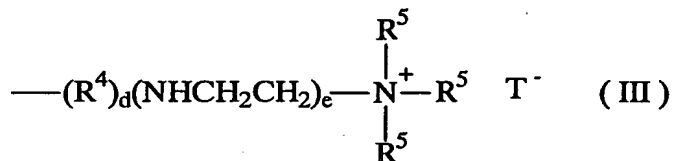
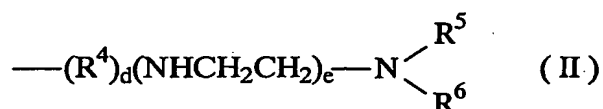
(1-1) Silicone compound having an amino group and/or an ammonium group (referred to hereinafter as amino-modified silicone)



wherein  $R^1$  represents a hydrogen atom or a  $C_{1-6}$  hydrocarbon group, and a plurality of  $R^1$ 's may be the same or different;  $R^2$  represents  $R^1$  or X whereupon X is a reactive functional group represented by  $-R^3-Z$  ( $R^3$  represents a direct bond or a  $C_{1-20}$  divalent hydrocarbon group, and Z represents a primary to tertiary amino group-containing group or a quaternary ammonium group-containing group); and a is a number of 2 or more, and b is a number of 1 or more.

In the general formula (I),  $R^1$  groups independently represent a hydrogen atom or a  $C_{1-6}$  hydrocarbon group, for example an alkyl group or phenyl group, preferably a methyl group or ethyl group, more preferably a methyl group.  $R^3$  is

preferably a C<sub>1-6</sub> linear or branched alkylene group, and includes a methylene group, ethylene group, trimethylene group, propylene group, tetramethylene group etc., more preferably a trimethylene group or propylene group. a and b each represent the number of polymerizing repeating units. Preferably, a is a number of 2 to 1000, and b is a number of 1 to 50. Z is preferably an amino group- or ammonium group-containing group represented by the general formula (II) or (III) below.



wherein R<sup>4</sup> represents  $\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{---}$ ,  $\text{---OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{---}$ ,  $\text{---OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{---}$

or  $\text{---OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{---}$

R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> each represent a hydrogen atom or a monovalent hydrocarbon group, d and e each represent an integer of 0 to 6, and T<sup>-</sup> represents a halogen atom or an organic anion.

In the general formula (III), a plurality of R<sup>5</sup>s may be

the same or different. Specific examples of T<sup>-</sup> include halogen ions such as chlorine, iodine, bromine etc., and organic anions such as methosulfate, ethosulfate, methophosphate, ethophosphate etc.

In the general formula (I), the group X is preferably  $-(CH_2)_3-NH_2$ ,  $-(CH_2)_3-N(CH_3)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ ,  $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ , or  $-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_3Cl^-$ , more preferably  $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ .

The weight average molecular weight of the amino-modified silicone is preferably 3000 to 200,000, and for easy reaction with anionic functional groups of the water-absorbing polymer and for hydrophobicity of the silicone compound, the amine equivalent thereof is preferably 250 to 10000 g/mol, more preferably 1000 to 5000 g/mol. That is, the amount of the amino group or ammonium group in the polymer is preferably 0.1 to 4 mmol/g, more preferably 0.2 to 1 mmol/g. The amine equivalent can be measured in a solvent such as ethanol by titration with hydrochloric acid of known concentration.

(1-2) Silicon compound having a carboxy group (referred to hereinafter as carboxy-modified silicone)

The carboxy-modified silicone is preferably either a compound having a silicon atom and carboxy group bound via a saturated hydrocarbon, or an organosiloxane compound having a carboxyl group and/or a salt thereof bound to a silicon atom via a structure shown in the general formulae (IV) and/or (V), which is known in JP-A 2002-114849:



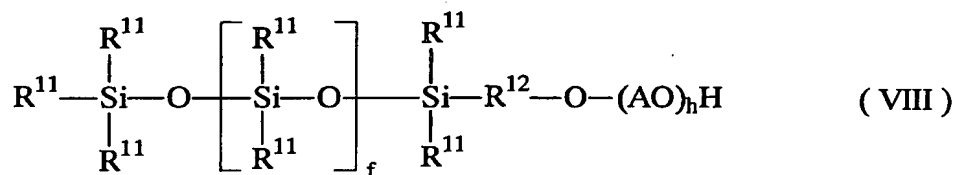
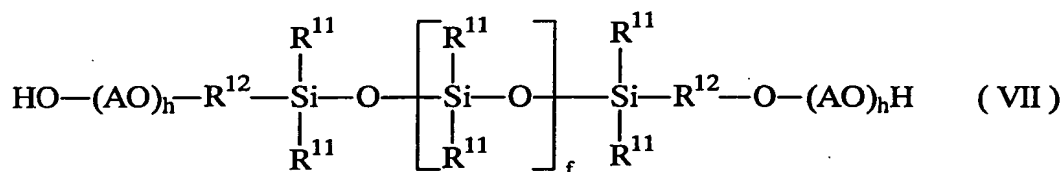
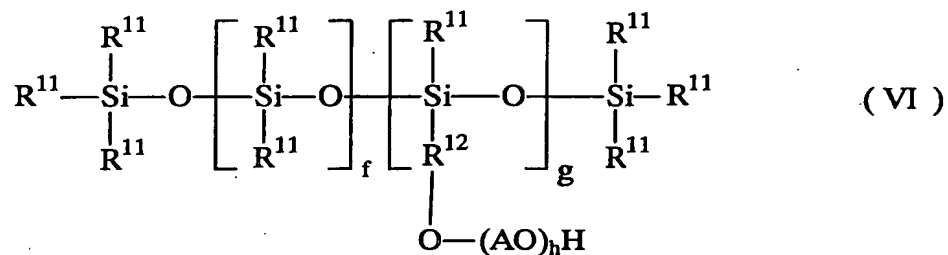
Further, an amphoteric ionomer siloxane having two functional groups (carboxyl group and ammonium group) described in JP-A 6-1711 can also be preferably used.

16

titration with sodium hydroxide of known concentration.

(1-3) Silicone compound having a hydroxyl group (referred to hereinafter as hydroxyl-modified silicone)

The hydroxy-modified silicone includes the branched silicone of the general formula (VI), the both-terminal type silicone of the general formula (VII) and an alkylglyceryl ether-modified silicone of the general formula (VIII) disclosed in JP-A 5-112424.

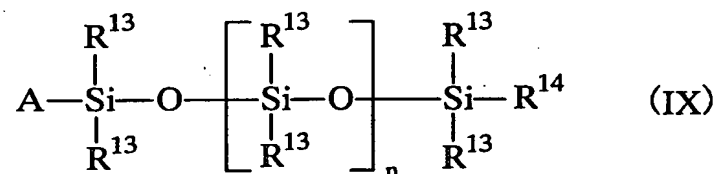


wherein  $\text{R}^{11}$  groups may be the same or different and each represent a  $\text{C}_{1-3}$  alkyl group, preferably a methyl group;  $\text{R}^{12}$  groups may be the same or different and each represent a  $\text{C}_{1-8}$  alkylene group, preferably a trimethylene group; AO groups may

be the same or different and each represent an ethyleneoxy group or propyleneoxy group; f and g each are an integer of 1 or more; and h is an integer of 0 or 1 or more.

(1-4) Silicone compound having an epoxy group (referred to hereinafter as epoxy-modified silicone)

The epoxy-modified silicone is preferably a silicone compound containing an epoxy group at one and/or both ends represented by the general formula (IX):

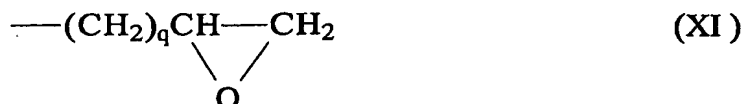
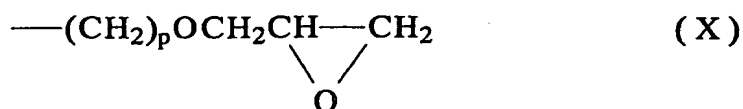


wherein  $\text{R}^{13}$  groups are the same or different and each represent a monovalent hydrocarbon group;  $\text{R}^{14}$  represents an epoxy-containing group or a monovalent hydrocarbon group; A represents an epoxy-containing group; and n is a number of 1 to 10000.

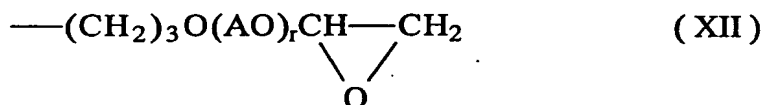
The monovalent hydrocarbon group represented by  $\text{R}^{13}$  includes an alkyl group such as methyl group and ethyl group, a cycloalkyl group such as cyclohexyl group, an aryl group such as phenyl group, and a fluorine atom-substituted alkyl group such as trifluoropropyl group. All  $\text{R}^{13}$  groups may be the same or different, but all  $\text{R}^{13}$  groups are desirably methyl groups.

In the general formula (IX), the epoxy-containing group represented by A is not particularly limited, but specifically

includes the groups shown in the general formulae (X) to (XII) :



wherein p and q each are an integer of 1 or more.



wherein r is an integer of 1 or more, and AO groups whose number is r are the same or different and each represent an ethyleneoxy group or propyleneoxy group.

In the general formula (IX), when  $\text{R}^{14}$  represents the same group as in  $\text{R}^{13}$ , the compound is silicone containing an epoxy group at one end, while when  $\text{R}^{14}$  represents the same group as in A, the compound is silicone containing an epoxy group at both ends.

The epoxy-modified silicone is preferably silicone containing an epoxy group at one end, that is, silicone wherein  $\text{R}^{14}$  is the same group as in  $\text{R}^{13}$ , wherein the hydrocarbon group is preferably an alkyl group such as methyl group and ethyl

group, a cycloalkyl group such as cyclohexyl group, an aryl group such as phenyl group and a fluorine atom-substituted alkyl group such as trifluoropropyl group, more preferably a methyl group.

In the general formula (IX),  $n$  is preferably 1 to 500, more preferably 5 to 100 and particularly preferably 10 to 50.  
(1-5) Silicone compound having a radical polymerizable unsaturated group

Preferable examples of the silicone compound having a radical polymerizable unsaturated group include a polysiloxane compound having a radical polymerizable group at one end described in JP-A 11-181003.

(2) Surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles wherein the surfaces of water-absorbing polymer particles were coated with a polymer of a hydrophobic vinyl monomer

The surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles are water-absorbing polymer particles wherein the surfaces of water-absorbing polymer particles were coated with a polymer of at least one kind of hydrophobic vinyl monomer.

At least a part of the surfaces of the water-absorbing polymer particles is coated to such an extent as to suppress the stickiness of the surfaces of the water-absorbing swollen particles.

The lower limit of the amount of the polymer of hydrophobic vinyl monomers in the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles is preferably 1 weight part or more, more preferably 5 weight parts or more, particularly

preferably 10 weight parts or more, relative to 100 parts by weight of the water-absorbing polymer particles. The upper limit is preferably 1000 weight parts or less, more preferably 400 weight parts or less, particularly preferably 200 weight parts or less. This range is preferable because there is no sticky feeling, and the speed of water absorption is not particularly inhibited.

The hydrophobic vinyl monomer used in the present invention is a polymerizable monomer giving a hydrophobic polymer by polymerization, and can be polymerized by a polymerization method with a general radical polymerization initiator or irradiation with ultraviolet light.

The hydrophobic vinyl monomer is a monomer having the hydrophobicity defined above, and a usual radical polymerizable hydrophobic vinyl monomer is preferably used. Examples of the monomer include, for example, styrene, acrylates such as vinyl acetate, divinyl benzene, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, cyclohexyl acrylate, decyl acrylate, lauryl acrylate, dodecenyl acrylate, myristyl acrylate, palmityl acrylate, hexadecenyl acrylate, stearyl acrylate, octadecenyl acrylate, behenyl acrylate etc., methacrylates such as butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, decyl methacrylate, lauryl methacrylate, dodecenyl methacrylate, myristyl methacrylate, palmityl methacrylate, hexadecenyl methacrylate, stearyl methacrylate, octadecenyl methacrylate, behenyl methacrylate etc., fluorine-based monomers such as

trifluoroethyl methacrylate, silicone macromonomers etc. These hydrophobic monomers can be used as a mixture of one or more thereof. Among these monomers, styrene and alkyl (meth)acrylates having a C<sub>1-22</sub> alkyl group are highly hydrophobic, easily available and preferable.

The weight average molecular weight of the hydrophobic polymer used in this invention is preferably 1000 to 500,000, more preferably 3000 to 200,000 and particularly preferably 10,000 to 200,000. Measurement of this weight average molecular weight is conducted by gel permeation chromatography (GPC), using polystyrene as standard. The column used was Shodex KF-806 manufactured by Showa Denko K.K.

To improve the adhesion of the formed polymer to the water-adsorbing polymer, the hydrophilic vinyl monomer may be copolymerized to such an extent that the hydrophobicity of the resulting polymer is extremely inhibited.

Such hydrophilic vinyl monomer includes  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acids such as (meth)acrylic acid, maleic acid, itaconic acid etc., maleic anhydride, chloromethyl styrene, glycidyl (meth)acrylate, (meth)acryloyloxyethyl isocyanate, 3-(trimethoxysilyl)propyl (meth)acrylate, dimethylaminoethyl (meth)acrylate, hydroxyethyl (meth)acrylate, vinyl pyridine, (meth)acrylamide etc. These hydrophilic vinyl monomers can be used as a mixture of two or more thereof. The amount of the hydrophilic vinyl monomer used is preferably 0 to 50 weight%, more preferably 0 to 20 weight%, of the total monomers constituting the polymer of the

hydrophobic vinyl monomer.

(3) Surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles wherein the surfaces of water-absorbing polymer particles were treated with a fluorine-based surfactant

A hydrophilic moiety of the fluorine-based surfactant can be any of four kinds of moieties, that is, anionic, nonionic, cationic and amphoteric, while a hydrophobic moiety of the surfactant can make use of a fluorocarbon chain or a perfluorocarbon chain. The fluorine-based surfactant preferably has a functional group capable of reacting with the surfaces of the water-absorbing particles, and the hydrophobic moiety is preferably anionic, cationic or amphoteric, more preferably cationic or amphoteric. The carbon chain in the hydrophobic moiety may be a linear or branched chain. For example, the following fluorine-based surfactants can be mentioned.

Fluoroalkyl ( $C_2$  to  $C_{10}$ ) carboxylic acids, disodium N-perfluorooctane sulfonyl glutamate, sodium 3-[fluoroalkyl ( $C_6$  to  $C_{11}$ )oxy]-1-alkyl ( $C_3$  to  $C_4$ ) sulfonate, sodium 3-[ $\omega$ -fluoroalkanoyl ( $C_6$  to  $C_8$ )-N-ethylamino]-1-propane sulfonate, N-[3-(perfluorooctanesulfonamide) propyl]-N,N-dimethyl-N-carboxymethylene ammonium betaine, fluoroalkyl ( $C_{11}$  to  $C_{20}$ ) carboxylic acid, perfluoroalkyl carboxylic acid ( $C_7$  to  $C_{13}$ ), perfluorooctane sulfonic acid diethanol amide, perfluoroalkyl ( $C_4$  to  $C_{12}$ ) sulfonates (Li, K, Na), N-propyl-N-(2-hydroxyethyl) perfluorooctane sulfonamide, perfluoroalkyl ( $C_6$  to  $C_{10}$ ) sulfonamide propyl trimethyl ammonium salt, perfluoroalkyl ( $C_6$

to C<sub>10</sub>)-N-ethyl sulfonyl glycine salt (K), bis(N-perfluorooctylsulfonyl-N-ethylaminoethyl) phosphate, monoperfluoroalkyl (C<sub>6</sub> to C<sub>16</sub>) ethyl phosphate, perfluoroalkyl quaternary ammonium iodide (trade name: Florade FC-135, a cationic fluorine-based surfactant manufactured by Sumitomo 3M Ltd.), perfluoroalkyl alkoxylate (trade name: Florade FC-171, a nonionic fluorine-based surfactant manufactured by Sumitomo 3M Ltd.) and potassium perfluoroalkyl sulfonates (trade names: Florade FC-95 and FC-98, anionic surfactants manufactured by Sumitomo 3M Ltd.).

(4) Surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles wherein the surfaces of water-absorbing polymer particles were treated with a silane coupling agent

As the silane coupling agent, a silane coupling described in JP-A 61-211305 can be used.

Preferable examples include  $\gamma$ -glycidoxy propyl trimethoxy silane,  $\gamma$ -glycidoxy propyl methyl diethoxy silane,  $\gamma$ -(2-aminoethyl)aminopropyl trimethoxy silane,  $\gamma$ -(2-aminoethyl)aminopropyl methyl diethoxy silane,  $\gamma$ -aminopropyl triethoxy silane,  $\gamma$ -chloropropyl trimethoxy silane,  $\gamma$ -chloropropyl methyl dimethoxy silane etc.

[Method of producing surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles]

(A) Method of preparing surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles by allowing the silicone compound having at least one kind of functional group, a fluorine-based surfactant etc., to be present during polymerization of the

hydrophilic vinyl monomer.

When a polymer of a hydrophilic vinyl monomer is used in the water-absorbing polymer particles, the hydrophilic vinyl monomer and crosslinking agent may be polymerized by any method, but a method of polymerizing an aqueous solution of the hydrophilic vinyl monomer (preferably at a concentration of 1 to 70% by weight) is preferable, and various methods such as aqueous solution polymerization, reverse phase suspension polymerization and pearl polymerization can be used. In particular, aqueous solution polymerization or reverse phase suspension polymerization is preferable in respect of operativeness for polymerization and the water-absorbing ability of the resultant water-absorbing polymer particles, and reverse phase suspension polymerization is particularly preferable in respect of a higher water-absorbing ability of the water-absorbing polymer particles. The temperature for polymerization of the hydrophilic vinyl monomer is preferably 20 to 120°C and the polymerization time is preferably 20 to 180 minutes.

As the polymerization initiator, a water-soluble radical polymerization initiator, for example a peroxide, hydroperoxide or an azo compound is known in a known amount. Two or more of the polymerization initiators can be mixed and used. Then they can be used as a redox type polymerization initiator by adding thereto chromium ion, sulfite, hydroxylamine, hydrazine or the like. If necessary, an oil-soluble radical polymerization initiator, for example a

peroxide type initiator such as benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, tert-butyl peroxy pivalate or diisopropyl peroxy dicarbonate, or an azo type initiator such as azobis(isobutyronitrile), azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), azobis(dimethyl isobutyrate) or azobis(cyclohexane carbonitrile) can also be used.

The amount of the water-soluble polymerization initiator is preferably 0.03 to 5 wt.%, more preferably 0.1 to 2 wt.%, based on the amount of the hydrophilic vinyl monomer.

A dispersant is used to disperse and stabilize the hydrophilic vinyl monomer stably in the oil phase (solvent). The silicone compound having at least one kind of functional group or the fluorine-based surfactant is preferably used as the dispersant. It may be combined with another dispersant described later. Among the silicone compounds, the dispersant is preferably a silicone compound having at least one kind of functional group selected from the group consisting of an amino group, an ammonium group, a hydroxy group and a carboxy group.

The dispersant is present in an amount of preferably 0.5 to 30 weight%, more preferably 1 to 10 weight%, still more preferably 1 to 7 weight%, relative to 100 weight% of the total vinyl monomers constituting the water-absorbing polymer particles.

The other dispersant which can be used in combination includes a general anionic, cationic, nonionic or amphoteric surfactant or a natural, semi-synthetic or synthetic polymer. Examples thereof include an anionic surfactant such as sodium

polyoxyethylene dodecyl ether sulfate and sodium dodecylether sulfate, a cationic or amphoteric surfactant such as trimethylstearylammonium chloride and carboxymethyldimethylcetyl ammonium, a sucrose fatty ester such as sucrose monostearate and sucrose dilaurate, a sorbitan ester such as sorbitan monostearate, a nonionic surfactant such as polyoxyalkylene adducts of sorbitan esters, such as polyoxyethylenesorbitan monostearate, a natural or semi-synthetic polymer such as cellulose derivatives such as starch or derivatives thereof, cellulose ethers such as ethyl cellulose and cellulose esters such as cellulose acetate, and a synthetic polymer such as polyvinyl alcohol or derivatives thereof, maleic group-containing polybutadiene and a quaternary salt of styrene-dimethylaminoethyl methacrylate.

The solvent used in reverse phase suspension polymerization is preferably a hydrocarbon type solvent or silicone type solvent or a mixture thereof. Examples of the hydrocarbon type solvent include aliphatic hydrocarbons such as hexane, heptane, dodecane, cyclohexane, methyl cyclohexane, isooctane and hydrogenated triisobutylene and aromatic hydrocarbons such as benzene, toluene, xylene and ethyl benzene, and examples of the silicone type solvent include octamethyl cyclotetrasiloxane, decamethyl cyclopentasiloxane, hexamethyl disiloxane and octamethyl trisiloxane. Among these solvents, hexane and cyclohexane are particularly preferable.

Before water or solvent in the reaction system is

distilled away after polymerization, the surface of particle may be crosslinked by adding a crosslinking agent later and reacting it under heating preferably at 40 to 150°C.

(B) Method of preparing surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles from water-absorbing polymer particles after polymerization of a hydrophilic vinyl monomer or from previously obtained water-absorbing polymer particles such as a naturally occurring polymer

The method is preferably a production method which includes heating water-absorbing particles and a silicone compound having at least one kind of functional group in the presence of a fluorine-based surfactant or a silane coupling agent, in the presence of water preferably a solvent, to which a crosslinking agent and/or a radical polymerization initiator is added if necessary. By the presence of water, functional groups in the water-absorbing polymer particles are dissociated to react readily with functional groups in the silicone compound having at least one kind of functional group, the fluorine-based surfactant or the silane coupling agent. The amount of the silicone compound having at least one kind of functional group, the fluorine-based surfactant or the silane coupling agent is preferably 0.001 part by weight or more, more preferably 0.01 part by weight or more, particularly preferably 0.1 part by weight or more, relative to 100 parts by weight of the water-absorbing polymer (particles), and the upper limit is preferably 20 parts by weight or less, more preferably 10 parts by weight or less, particularly preferably

5 parts by weight or less.

As the solvent, the above-mentioned hydrocarbon type solvent or silicone type solvent or a mixture thereof is preferably used. The amount of water in the reaction system is preferably 1 to 200 parts by weight, more preferably 10 to 100 parts by weight, relative to 100 parts by weight of the water-absorbing polymer (particles). After the reaction, the water is removed, for example, by distillation. When the crosslinking agent is used, the crosslinking agent is allowed to be present in an amount of 0.01 to 10 parts by weight, more preferably 0.01 to 5 parts by weight, still more preferably 0.01 to 3 parts by weight, relative to 100 parts by weight of the water-absorbing polymer (particles).

When the silicone compound having a radically polymerizable unsaturated group is used, the above-mentioned oil-soluble radical polymerization initiator is preferably allowed to be coexistent. The silicone compound having at least one kind of functional group or the fluorine-based surfactant can be added directly or as a solution wherein the silicone compound or the fluorine-based surfactant has been solubilized or dispersed by emulsification in an organic solvent, a surfactant or a dispersant, or in the form of a spray depending on the case. Heating for facilitating surface treatment is preferably in the range of 40 to 150°C.

The silicone compound having at least one kind of functional group, the fluorine-based surfactant or the silane coupling agent may be mixed with the water-absorbing polymer

before or after disruption of the polymer, but it is more preferable that the water-absorbing polymer is disrupted to form water-absorbing polymer particles whose water content is regulated in a suitable range by drying if necessary, and the water-absorbing polymer particles are mixed in e.g. a kneader with the silicone compound having at least one kind of functional group.

The water-absorbing polymer particles coated with the polymer of the hydrophobic vinyl monomer is preferably the one obtained by adding the hydrophobic vinyl monomer and the above-mentioned oil-soluble polymerization initiator to a reverse phase suspension polymerization solution during or after polymerization of the water-absorbing polymer particles, that is, slurry having the water-absorbing polymer particles dispersed in a solvent, followed by polymerizing the monomer. The solvent is preferably the above-mentioned hydrocarbon type solvent or silicone type solvent or a mixture thereof.

The amount of the water-soluble polymerization initiator is preferably 0.03 to 5% by weight, more preferably 0.1 to 2% by weight, based on the amount of the hydrophobic vinyl monomer. The polymerization initiator is previously mixed with other components and used as a solution, and for the purpose of reducing the remaining monomer, it may be diluted with a solvent etc., during polymerization and added all at once or continuously. The polymerization temperature is preferably 20 to 120°C, and the polymerization time is preferably 20 to 180 minutes.

The surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles used in the present invention are preferably those obtained by polymerization of a hydrophilic vinyl monomer and a crosslinking agent in the presence of a silicone compound having at least one kind of functional group or a fluorine-based surfactant by a reverse phase suspension polymerization method, those obtained by heating water-absorbing polymer particles, a silicone compound having at least one kind of functional group, a fluorine-based surfactant or a silane coupling agent, in the presence of water, and those obtained by reverse phase suspension polymerization of a hydrophilic vinyl monomer and a crosslinking agent in the presence of a water-soluble polymerization initiator and a dispersant, and during or after polymerization, adding a hydrophobic vinyl monomer and an oil-soluble polymerization initiator, followed by polymerization thereof.

[Emulsified cosmetic composition]

The emulsified cosmetic composition of the present invention is preferably an antiperspirant and can be used as a skin lotion, cream, milky location or the like. Particularly, it is preferably used as a body lotion. The emulsified cosmetic composition may be an oil-in-water type (O/W) or water-in-oil type (W/O), but is preferably the O/W type because it spreads well, gives refreshing feel and improves anti-perspiring performance. The emulsified cosmetic composition is preferably the O/W type particularly for recovery of water absorptivity of the surface-hydrophobated water-absorbing

polymer particles by evaporation of water from the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles in the emulsified cosmetic composition of the present invention.

The emulsified cosmetic composition of the present invention contains the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles in an amount of preferably 0.2 to 30% by weight, more preferably 0.5 to 10% by weight, particularly preferably 1 to 5% by weight (content in a state not swollen with water).

In the emulsified cosmetic composition of the present invention, the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles are preferably swollen with water in the composition, and the degree of swelling is preferably 5 to 100 g/g, more preferably 7 to 75 g/g, still more preferably 10 to 50 g/g. The particle diameter is preferably 0.8 to 100  $\mu\text{m}$ , more preferably 1.5 to 50  $\mu\text{m}$ , still more preferably 3 to 20  $\mu\text{m}$ .

For attaining suitable viscosity, the emulsified cosmetic composition of the present invention contains water in an amount of 30% by weight or more, more preferably 50% by weight or more, still more preferably 60% by weight or more, or preferably 95% by weight or less, more preferably 90% by weight or less, still more preferably 85% by weight or less.

Because the composition of the present invention is an emulsified cosmetic composition, the composition preferably contains an emulsifying agent and an oil as described below.

The emulsifying agent used in the present invention includes aqueous substances having an oil-holding ability,

such as an anionic surfactant, a cationic surfactant, an amphoteric surfactant, a nonionic surfactant, and an alkyl-added carboxy vinyl polymer, and the emulsifying for silicone oil includes a silicone-based surfactant, and one or more of these surfactants can be used.

Specific examples of the anionic surfactant include salts of aliphatic acids such as stearic acid, lauric acid, myristic acid, behenic acid, isostearic acid, oleic acid, resin acid, 12-hydroxystearic acid etc., salts of acylglutamic acid, salts of alkyl phosphoric acids, salts of polyoxyalkyl ether sulfuric acids, etc., and the salts include alkali metal (sodium and potassium) salts, triethanol amine salts etc.

Specific examples of the cationic surfactant include alkyl amine salts, alkyl quaternary ammonium salts etc. Specific examples of the amphoteric surfactant include lecithin, phospholipids etc.

Examples of the nonionic surfactant include polyoxyethylene castor oil, polyoxyethylene hardened castor oil, and derivatives thereof; polyoxyethylene sorbitan fatty esters such as polyoxyethylene sorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan tetraoleate etc.; polyoxyethylene glyceryl fatty esters such as polyoxyethylene glyceryl monoisostearate, polyoxyethylene glyceryl triisostearate etc.; polyoxyethylene-added surfactants such as polyoxyethylene alkyl or aryl ethers such as polyoxyethylene hexyldecyl ether, polyoxyethylene octyldodecyl ether, polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene cetyl ether,

polyoxyethylene stearyl ether, polyoxyethylene nonylphenyl ether etc., as well as polyglycerin alkyl ether, polyglycerin fatty ester, sucrose fatty ester etc.

The emulsifying agent for silicone oil includes polyether-modified silicone, polyether/alkyl-modified silicone, glyceryl ether-modified silicone etc.

The emulsified cosmetic composition of the present invention is blended preferably with the nonionic surfactant in respect of safety and feel in use. This surfactant is contained preferably in an amount of 0.1 to 15% by weight, preferably 0.2 to 5% by weight, more preferably 0.3 to 2% by weight.

The emulsified cosmetic composition of the present invention preferably contains oils. Hydrocarbon-based oils include, for example, hydrocarbons such as liquid paraffin, paraffin wax, ceresin, sququalane etc.; wax such as beeswax, spermaceti, carnauba wax etc.; naturally occurring animal and vegetable fats and oils such as olive oil, camellia oil, jojoba oil, lanoline etc.; ester oils such as octyldodecyl myristate, neopentyl glycol dioctanoate etc.; higher alcohols such as capryl alcohol, lauryl alcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol, stearyl alcohol, cholesterol etc.; aliphatic acids; triglycerides such as diglyceride, trioctanoic glyceride, etc. These hydrocarbon-based oils are incorporated in an amount of preferably 0.5 to 50% by weight, more preferably 1 to 30% by weight, still more preferably 2 to 15% by weight, into the cosmetic composition.

The emulsified cosmetic composition of the present invention preferably contains silicone oil in addition to the above-mentioned hydrocarbon-based oil. The silicone oil includes cyclic silicone such as octamethyl cyclotetrasiloxane, decamethyl cyclopentasiloxane, dodecamethyl cyclohexasiloxane etc., linear silicone such as dimethyl polysiloxane, methylphenyl polysiloxane etc., and solid or liquid silicone oil such as amino-modified silicone, polyether-modified silicone, methylphenyl polysiloxane, aliphatic acid-modified silicone, alcohol-modified silicone, alkoxy-modified silicone, fluorine-modified silicone, alkyl-modified silicone etc. Preferable among these are linear silicone and cyclic silicone, and those having a viscosity (25°C) of not higher than 1000 mm<sup>2</sup>/s can be preferably used without greasy feeling. These silicone oils are incorporated in an amount of preferably 0.2 to 30% by weight, more preferably 0.4 to 15% by weight, still more preferably 0.8 to 8% by weight, into the cosmetic composition.

When the cosmetic composition of the present invention contains a water-soluble polymer if necessary, the emulsion stability is further preferably improved. The water-soluble polymer used herein includes, for example, naturally occurring water-soluble polymers such as guar gum, quince seed, carrageenan, locust bean gum, gum arabic, tragacanth, pectin, mannan, starch, sodium alginate, sodium hyaluronate, xanthane gum, pullulan dextran, curd run, collagen, keratin, casein, albumin, gelatin, chondroitin sulfuric acid, chitin, agar,

gelatin etc.; semi-synthetic water-soluble polymers such as cationized cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, hydroxypropylmethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride ether, carboxymethyl cellulose, dextran sulfuric acid, carboxymethyl chitin, soluble starch, carboxymethyl starch etc.; and synthetic water-soluble polymers such as carboxyvinyl polymer (polyacrylate), alkyl-added carboxyvinyl polymer, alginic propylene glycol, polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl methyl ether, polyethylene glycol etc. The water-soluble polymer is particularly preferably a polyacrylate (sodium salt, potassium salt).

The water-soluble polymer is preferably a polymer having a solubility of 1% by weight or more in water at 25°C. This solubility can be confirmed when at least one of light transmissions, at wavelengths of 500 and 800 nm respectively, of 1 weight% aqueous solution of the water-soluble polymer measured at 25°C in a quartz cell having a light path length of 10 mm is 60% or more. The water-soluble polymer may be a partially crosslinked polymer.

The content of the water-soluble polymer in the cosmetic composition of the present invention is preferably 0.01 to 5.0% by weight, more preferably 0.02 to 3.0% by weight.

The cosmetic composition of the present invention preferably contains a humectant. The humectant includes polyhydric alcohols such as glycerin, 1,3-butylene glycol, propylene glycol, polyethylene glycol, sorbitol etc., and

sodium lactate, sodium 2-pyrrolidone-5-carboxylate, sodium hyaluronate etc. Among these compounds, glycerin is particularly preferable. The amount of the humectant incorporated into the cosmetic composition of the present invention is preferably 0.5 to 30% by weight, more preferably 1 to 20% by weight.

Depending on the form, type etc. of the cosmetic composition of the present invention, other generally used components can be further incorporated into the cosmetic composition in such a range that the effect of this invention is not hindered.

Such cosmetic components include e.g. extender pigments such as mica, talc, sericite, kaolin, polymethylsilyl sesquioxane and barium sulfate; inorganic pigments such as titanium oxide, zinc white and iron oxide; organic powders such as nylon powders; powders whose surface was rendered hydrophobic by treating these powders with silicone, metal soap or N-acyl glutamic acid; efficacious components such as whitening agent, analgesic antiinflammatory agents, anti-itching agents, astringents, skin softening agents and hormones; a thickener such as water-swelling clay minerals such as bentonite, hectorite and smectite having an ability to exchange a cation; ethanol; and other components such as emulsion stabilizer, sterilizers, chelating agents, UV protecting agents, pH adjusting agents, preservatives, coloring matters and perfumes.

When the viscosity of the emulsified cosmetic

composition of the present invention is too low, the composition upon application onto the skin drops easily from the skin, while when the viscosity is too high, the composition hardly spreads upon application onto the skin, and therefore the viscosity is preferably 1,000 to 500,000 mPa·s, more preferably 3,000 to 200,000 mPa·s, still more preferably 8,000 to 80,000 mPa·s. The viscosity can be determined by the following method.

<Method of measuring viscosity>

A cosmetic composition regulated at 25°C is measured at a number of revolutions of 10 rpm with jig D by a t-type viscometer (model RVT, manufactured by Brookfield).

The pH value of the emulsified cosmetic composition of the present invention is preferably 4 to 9, more preferably 5 to 8, near to the weakly acidic pH of the surface of the human skin.

The cosmetic composition of this invention is produced according to a conventional method.

The emulsified cosmetic composition of the present invention contains the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles swollen with water so that after application onto the skin, water is evaporated from the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles in the emulsified cosmetics, and by this evaporation, the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles are considered to restore water absorptivity to absorb sweat. The surface-hydrophobated polymer particles are not sticky even

after absorption of sweat and are preferable in feel. Accordingly, the emulsified cosmetics of the present invention, while having moisten feel, can prevent stickiness due to perspiration, and have preferable feel in use.

#### Examples

In the following examples, "%" refers to "% by weight" unless otherwise specified.

##### Synthesis Example 1

300 g methacrylic acid (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) and 135 g ion-exchange water were placed in a 2-L beaker and then neutralized to a degree of 75 % by adding 348 g of 30% aqueous sodium hydroxide solution dropwise thereto under cooling with stirring, and then a solution of 1.2 g potassium persulfate (0.4% relative to methacrylic acid) dissolved in 24.3 g ion-exchange water and a crosslinking agent ethylene glycol diglycidyl ether (trade name, Denacol EX810, Nagase Kasei Co., Ltd.), 15.0 g (5.0% relative to methacrylic acid), were added thereto, and the mixture was uniformly dissolved. The resultant solution was added to a solution obtained by dissolving 15 g amino-modified silicone (XF42-703 produced by GE Toshiba Silicones Co., Ltd.; viscosity (25°C), 1000 mm<sup>2</sup>/s; amine equivalent, 1500 g/mol) in 1500 ml cyclohexane in a 2-L beaker, and the mixture was stirred vigorously for 5 minutes at a number of revolutions of 10000 rpm in a homomixer to produce a fine water-in-oil droplet dispersion. Then, 900 ml cyclohexane was introduced into a 5-L stainless steel reaction

vessel equipped with a reflux condenser, then stirred at 350 rpm, and heated at 75°C in the system, and the atmosphere was replaced by nitrogen, followed by dropwise addition of water-in-oil droplet dispersion of the partially neutralized methacrylic acid to initiate polymerization. The whole of the droplet dispersion was added dropwise over 1.5 hours, and the reaction solution was aged for additional 4 hours at the reflux temperature. Thereafter, a dehydration tube was attached, the temperature was raised to remove 340 ml water, further 1300 ml cyclohexane was distilled away, and the reaction solution was left and cooled to complete synthesis. By evaporation into dryness under reduced pressure, 376 g dry white polymer in the form of fine powder was obtained. The average particle diameter of the resultant surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles was 2.9  $\mu\text{m}$ , and the amount of water absorbed was 15 g/g.

#### Synthesis Example 2

A water-absorbing polymer was obtained in the same manner as in Synthesis Example 1 except that 15 g sugar esters (a mixture of Ryoto Sugar Esters S570 and S770 (trade name) in equal amounts, Mitsubishi Shokuhin Co., Ltd.) (5.0 % by weight relative to methacrylic acid) as a dispersion stabilizer were used in place of 15 g of the amino-modified silicone in Synthesis Example 1. 327 g of the resultant water-absorbing polymer was added to a solution obtained by dissolving 15 g amino-modified silicone (KF-864 produced by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.; viscosity (25°C), 1700  $\text{mm}^2/\text{s}$ ; amine

equivalent, 3800 g/mol) in 2000 ml cyclohexane, and the mixture was stirred at 350 rpm for 30 minutes under heating at 75°C. Then, 150 g ion-exchange water was added dropwise thereto, and after the mixture was stirred at 75°C for 30 minutes, a solution of a crosslinking agent ethylene glycol diglycidyl ether (trade name, Denacol EX810, Nagase Kasei Co., Ltd.), 3.0 g (1.0% relative to methacrylic acid) in 20 g ion-exchange water was added dropwise thereto over 5 minutes. The reaction solution was aged for additional 4 hours at the reflux temperature. Thereafter, a dehydration tube was attached, the temperature was raised to remove 100 ml water, and the reaction solution was left and cooled to complete synthesis. By evaporation into dryness under reduced pressure, 375 g dry white polymer in the form of fine powder was obtained. The average particle diameter of the resultant surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles was 3.0  $\mu\text{m}$ , and the amount of water absorbed was 13 g/g.

#### Synthesis Example 3

300 g methacrylic acid (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) and 135 g ion-exchange water were placed in a 2-L beaker and neutralized to a degree of 75% by adding 348 g of 30% aqueous sodium hydroxide solution dropwise thereto under cooling with stirring, and then a solution of 1.2 g potassium persulfate (0.4% relative to methacrylic acid) dissolved in 24.3 g ion-exchange water and 15.0 g of a crosslinking agent ethylene glycol diglycidyl ether (trade name, Denacol EX810, Nagase Kasei Co., Ltd.) (5.0% relative to methacrylic acid) were added

thereto, and the mixture was uniformly dissolved. The resultant solution was added to a solution obtained by dissolving 15 g sugar esters (a mixture of Ryoto Sugar Esters S570 and S770 (trade name) in equal amounts, Mitsubishi Shokuhin Co., Ltd.) (5.0% relative to methacrylic acid) in 1500 ml cyclohexane in a 2-L beaker, and the mixture was stirred vigorously for 5 minutes at a number of revolutions of 10000 rpm in a homomixer to produce a fine water-in-oil droplet dispersion. Then, 900 ml cyclohexane was introduced into a 5-L stainless steel reaction vessel equipped with a reflux condenser, and stirred at 350 rpm and heated at 75°C in the system, and the atmosphere was replaced by nitrogen, followed by dropwise addition of the partially neutralized water-in-oil droplet dispersion of methacrylic acid to initiate polymerization. The whole of the droplet dispersion was added dropwise over 1.5 hours, and the reaction solution was aged for additional 4 hours at the reflux temperature. Thereafter, a dehydration tube was attached, the temperature was raised to remove 340 ml water, further 1300 ml cyclohexane was distilled away, and the reaction solution was left and cooled to complete synthesis. By evaporation into dryness under reduced pressure, 359 g dry white polymer in the form of fine powder was obtained. The average particle diameter of the resultant fine polymer particles was 2.9  $\mu\text{m}$ , and the amount of water absorbed was 11 g/g.

Examples 1 to 2 and Comparative Example 1

The water-absorbing polymer particles obtained in

Synthesis Example 1 were used to prepare emulsified cosmetics having the compositions shown in Table 1 by the following method. The resulting emulsified cosmetics were evaluated for their performance by the following method. The results are shown in Table 1.

<Method of preparing emulsified cosmetics>

Water, glycerin, methyl paraben, an acrylic acid polymer and Ceteareth-20 were introduced successively under stirring into a 200 mL container (referred to hereinafter as water tank) and then heated to 75°C. After 50% aqueous sodium hydroxide was added thereto, a dispersion of the water-absorbing polymer particles obtained in Synthesis Example 1 in decamethyl cyclosiloxane as dispersing medium was added thereto. Cetearyl alcohol, glyceryl dilaurate, myristyl stearate, cetyl alcohol and propyl paraben were placed in a 100-mL container and dissolved by heating at 75°C. Dimethicone was added to this container and mixed by a mixer, and the resultant mixture was added to the water tank. Ethanol, silicone powder, a preservative and a perfume were introduced into a 50-mL container, mixed under stirring and added to the water tank cooled to 45°C, and the mixture was cooled to room temperature to give emulsified cosmetics.

<Method of evaluating performance>

(1) Feeling upon application

0.5 g sample was applied onto the forearm, then evaluated by sensory test for the extendability and scored according to the following criteria.

O: Extends easily and spreads very well on the whole of the forearm.

x: Hardly extends and poor in spreading on the whole of the forearm.

xx: Upon application, the sample flows and drops from the skin and cannot be spread.

(2) Absence of sticky feel (when dried)

0.5 g sample was applied onto the forearm, left at room temperature for 10 minutes and dried. After drying, feeling on the skin was evaluated by sensory test and evaluated according to the following criteria:

O: Does not feel sticky and feels dry.

Δ: Feels slightly sticky.

x: Feels very sticky.

(3) Absence of sticky feel (when perspired)

The absence of sticky feel of the sample when dried was evaluated as described above, and after perspired in a room with 75% RH at 40°C for 15 minutes, feel on the skin was evaluated by sensory test according to the following criteria:

O: Does not feel sticky and feels dry.

Δ: Feels slightly sticky.

x: Feels very sticky.

(4) Absence of remaining whiteness after drying

After the above evaluation of sticky feel when perspiring, whether whiteness remained on the skin was evaluated.

O: There is no remaining whiteness.

Δ: Whiteness remains slightly.

x: Whiteness remains.

Table 1

		Example		Comparative example	
		1	2	1	2
Emulsified cosmetics (g)	Purified water	73.41	78.41	81.43	84.81
	Glycerine	4.50	4.50	4.50	2.70
	Methyl paraben	0.20	0.20	0.20	0.00
	Acrylic acid polymer <sup>*1</sup>	0.05	0.05	0.05	0.03
	Ceteareth—20 <sup>*2</sup>	0.62	0.62	0.62	0.58
	50% aqueous sodium hydroxide	0.04	0.04	0.04	0.03
	Water-absorbing polymer	3.96 <sup>*7</sup>	3.96 <sup>*7</sup>	0.00	5.00 <sup>*8</sup>
	D5 (decamethyl cyclosiloxane) <sup>*3</sup>	2.64	2.64	0.00	0.00
	Cetearyl alcohol <sup>*4</sup>	0.56	0.56	1.60	1.71
	Glyceryl dilaurate	1.85	1.85	1.85	0.83
	Myristyl stearate	0.76	0.76	2.17	0.00
	Cetyl alcohol	0.61	0.61	1.74	0.45
	Propyl paraben	0.10	0.10	0.10	0.00
	Dimethicone <sup>*5</sup>	0.50	0.50	0.50	0.00
	Ethanol	4.50	4.50	4.50	1.35
	Silicone powder <sup>*6</sup>	5.00	0.00	0.00	0.00
	Preservative	0.40	0.40	0.40	0.00
	Perfume	0.30	0.30	0.30	0.00
	Others	0.00	0.00	0.00	2.49 <sup>*9</sup>
Viscosity (mPa·s)		32,000	28,000	15,000	—
Results of evaluation	Feel upon application	○	○	○	×
	Absence of sticky feel (when dried)	○	○	△	○
	Absence of sticky feel (when perspired)	○	○	×	×
	Absence of remaining whiteness after drying	○	○	○	○

Notes:

- \*1: Carbopol C981 manufactured by Goodrich Corporation
- \*2: INCROPOL CS-20 manufactured by Floda (polyoxyethylene (to which 20 moles of EO were added) cetyl/stearyl ether)
- \*3: SH-245 manufactured by Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.
- \*4: TA-1618 manufactured by Procter & Gamble (mixture of cetyl alcohol and stearyl alcohol)
- \*5: Dimethyl polysiloxane (200 cs)
- \*6: Tospearl 2000B manufactured by GE Toshiba Silicones Co., Ltd.
- \*7: The polymer obtained in Synthesis Example 1
- \*8: The polymer obtained in Synthesis Example 3
- \*9: Isodecane, 1.35%; palm glyceride, 0.58%; C<sub>12</sub> to C<sub>15</sub> alkyl benzoate, 0.45%; stearic acid, 0.11%

Hereinafter, formulation examples are shown.

Formulation Example 1: Emulsified Cosmetics

<Composition>

Purified water	64.58%
Glycerin	4.50
Methyl paraben	0.20
Acrylic acid polymer* <sup>1</sup>	0.05
Ceteareth-20* <sup>2</sup>	0.62
50% aqueous sodium hydroxide	0.04
Dispersion of the water-absorbing polymer in Synthesis Example 1	16.50

Cetearyl alcohol* <sup>4</sup>	0.28
Glyceryl dilaurate	1.85
Myristyl stearate	0.38
Cetyl alcohol	0.20
Propyl paraben	0.10
Dimethicone* <sup>5</sup>	0.50
Ethanol	4.50
Silicone powder* <sup>6</sup>	5.00
Preservative	0.40
Perfume	0.30

Notes: \*1, \*2, \*4, \*5 and \*6 are the same as in Table 1.

\*3: Dispersion of the water-absorbing polymer particles (D5 = 60 : 40 (ratio by weight)) in Synthesis Example 1

#### Formulation Example 2: Emulsified Cosmetics

##### <Composition>

Purified water	73.41%
Glycerin	4.50
Methyl paraben	0.20
Acrylic acid polymer* <sup>1</sup>	0.05
Ceteareth-20* <sup>2</sup>	0.62
50% aqueous sodium hydroxide	0.04

Dispersion of the water-absorbing polymer in Synthesis Example 2      6.60

Cetearyl alcohol* <sup>4</sup>	0.56
Glyceryl dilaurate	1.85
Myristyl stearate	0.76
Cetyl alcohol	0.61

Propyl paraben	0.10
Dimethicone* <sup>5</sup>	0.50
Ethanol	4.50
Silicone powder* <sup>6</sup>	5.00
Preservative	0.40
Perfume	0.30

Notes: \*1, \*2 and \*4 to \*6 are the same as in Table 1.

\*7: Dispersion of the water-absorbing polymer particles (D5  
= 60 : 40 (ratio by weight)) in Synthesis Example 2

## Claims

1. An emulsified cosmetic composition comprising surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles and water.

2. The emulsified cosmetic composition according to claim 1, wherein the average particle diameter of the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles is 0.1 to 50  $\mu\text{m}$ .

3. The emulsified cosmetic composition according to claim 1 or 2, wherein the amount of water absorbed into the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles is 5 to 100 g/g.

4. The emulsified cosmetic composition according to any one of claim 1 to 3, which has a viscosity of 1,000 to 500,000 mPa·s.

5. The emulsified cosmetic composition according to any one of claims 1 to 4, wherein the content of water is 30 to 95% by weight.

6. The emulsified cosmetic composition according to any one of claims 1 to 5, wherein the surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles comprise water-absorbing polymer particles coated thereon with a silicone compound having at least one kind of a functional group.

7. The emulsified cosmetic composition according to any one of claims 1 to 6, which is used as an antiperspirant.

8. Use of an emulsified cosmetic composition comprising surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles and

water as cosmetics.

9. A method of antiperspiration, which comprises applying an emulsified composition comprising surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles and water onto the skin.

### Abstract

The invention provides an emulsified cosmetic composition having an anti-perspiring action. The invention relates to an emulsified cosmetic composition comprising surface-hydrophobated water-absorbing polymer particles and water, particularly an emulsified cosmetic composition as an antiperspirant.